

μ SR-Untersuchungen an den
antiferromagnetischen Isolatoren
 α -Fe₂O₃ und Cr₂O₃

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophischen Fakultät II

der Universität Zürich

von

KURT J. RÜEGG

von St. Gallenkappel SG

begutachtet von Prof. Dr. W. Kündig

Zürich 1981

Zentralstelle der Studentenschaft

1982

μ SR-Untersuchungen an den
antiferromagnetischen Isolatoren
 α -Fe₂O₃ und Cr₂O₃

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von

KURT J. RÜEGG

von St. Gallenkappel SG

begutachtet von Prof. Dr. W. Kündig

Zürich 1981

Zentralstelle der Studentenschaft



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INHALTSVERZEICHNIS

Einleitung

1. Das Positive Myon als Probe in Physik und Chemie
 - 1.1 μSR
 - 1.2 Wechselwirkungen des positiven Myons im Festkörper
 - 1.3 Das μSR - Experiment
 - 1.4 Literatur
2. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit) und Cr_2O_3 (Eskolait)
 - 2.1 Kristallografische und magnetische Strukturen
 - 2.2 Elektronische und magnetische Eigenschaften
 - 2.3 Mineralogische Untersuchungen der Proben
 - 2.4 Literatur
3. Messungen
 - 3.1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit)
 - 3.1.1 Nullfeldmessungen und Messungen bei $T > 500\text{ K}$
 - 3.1.2 Messungen in einem äusseren Magnetfeld
 - 3.2 Cr_2O_3 (Eskolait)
 - 3.2.1 Nullfeldmessungen
 - 3.2.2 Messungen in einem äusseren Magnetfeld
 - 3.3 Vergleich
 - 3.4 Literatur
4. Interpretation der lokalen Felder
 - 4.1 Theorie für das lokale Feld am Myonort
 - 4.2 Symmetrien und Potentialrechnungen als Ausgangspunkte
 - 4.2.1 Das Inversionszentrum
 - 4.2.2 Rodriguezpunkte
 - 4.2.3 Balmerpunkte
 - 4.2.4 Batespunkte
 - 4.2.5 Eigene Potentialrechnungen
 - 4.2.6 Potentialrechnungen mit HADES
 - 4.3 Suchalgorithmus für den Myonort
 - 4.4 Folgerungen
 - 4.5 Literatur

5. Interpretation der Änderungen der Relaxation und der Amplituden der μ SR-Signale

5.1 Diffusion in α - Fe_2O_3 bei hohen Temperaturen

5.1.1 Hüpfmodell

5.1.2 Interpretation der Daten

5.2 Relaxationsraten in α - Fe_2O_3 bei tiefen Temperaturen

5.3 Der Anteil in Cr_2O_3 mit verschwindendem lokalem Feld

5.4 Hypothesen über die Lokalisierung der Myonen

5.5 Literatur

6. Zusammenfassung

Anhang A Quantenmechanische Behandlung der Zeitentwicklung des Myonspins

Anhang B Fit im Frequenzraum

Anhang C Verwendete Software

Anhang D Datenerfassung mit MCA und CAMAC

Anhang E Hüpfmodell für Cr_2O_3

Verdankungen



EINLEITUNG

Die Myon-Spin-Rotations - Technik (μ SR), bei der polarisierte Myonen als mikroskopische magnetische Sonden implantiert werden, hat sich mit der Inbetriebnahme von Teilchenbeschleunigern mit hoher Strahlintensität (Mesonenfabriken) zu einem wertvollen Hilfsmittel in der Festkörperphysik entwickelt.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung war die Prüfung der Anwendbarkeit der Methode in Antiferromagneten. Zudem interessierte uns das Verhalten des Myons im Kristall, ob und wo es lokalisiert sei, sein Diffusionsverhalten und natürlich auch der lokale "response" des Gitters auf die eingebaute "Störstelle".

Der antiferromagnetische Isolator α - Fe_2O_3 wurde wegen seiner bekannten magnetischen Eigenschaften gewählt. Bei 263 K zeigt er einen spontanen Spin-Flip - Uebergang. Cr_2O_3 ist isostrukturell mit α - Fe_2O_3 und ebenfalls ein antiferromagnetischer Isolator. Die beiden Kristalle haben jedoch unterschiedliche Spinstrukturen.

Im ersten Kapitel über das Myon als Probe in Physik und Chemie wird über die Methode, ihre Anwendbarkeit und die μ SR-Apparaturen berichtet.

Das zweite Kapitel beschreibt die kristallografischen und magnetischen Eigenschaften von α - Fe_2O_3 und Cr_2O_3 . Die Ergebnisse der mineralogischen Untersuchungen an beiden Kristallen sind beigelegt.

Die μ SR-Messungen sind im dritten Kapitel dargestellt. Sowohl die Temperaturabhängigkeit wie der Einfluss von äusseren Magnetfeldern werden gezeigt. Die Interpretation der gemessenen lokalen Magnetfelder ist Inhalt des vierten Kapitels. Die theoretischen Grundlagen für die Berücksichtigung eines kovalenten Feldanteils werden gegeben. Die Resultate von verschiedenen Potentialrechnungen für das Myon im Gitter und ein Myon-Such-Modell werden diskutiert.

Die Temperaturabhängigkeit von Relaxationsraten und von Amplituden der μ SR-Signale führen zu Aussagen über lokale Bewegung und die Diffusion von Myonen in α -Fe₂O₃ und Cr₂O₃, die im fünften Kapitel beschrieben werden. Im sechsten Kapitel werden die Ergebnisse zusammengefasst.

Ergänzende Angaben über die verwendete Soft- und Hardware werden im Anhang geliefert. Zudem wird ein numerisches Hüpfmodell für ein Myon in Cr₂O₃ dargestellt.

1. DAS POSITIVE MYON ALS PROBE IN PHYSIK UND CHEMIE

i.1 μ SR

DEFINITION OF μ SR

μ SR stands for Muon Spin Relaxation, Rotation, Resonance, Research, or what have you. The intention of the mnemonic acronym is to draw attention to the analogy with NMR and ESR, the range of whose applications is well known. Any study of the interactions of the muon spin by virtue of the asymmetric decay is considered μ SR, but this definition is not intended to exclude any peripherally related phenomena, especially if relevant to the use of the muon's magnetic moment as a delicate probe of matter.

Figur 1.1

Definition von μ SR, wie sie im Kopf der " μ SR NEWSLETTERS" seit der No.1 vom 15. Januar 1974 steht.

Myonen sind Elementarteilchen, die zusammen mit den Elektronen, den Tau und den Neutrini zur Gruppe der Leptonen gehören. Die Eigenschaften des positiven Myons (μ^+) sind in Tabelle 1.1 zusammengefasst. Mit den negativen Myonen (μ^-) werden ebenfalls μ SR-Experimente durchgeführt. Diese verlaufen jedoch grundsätzlich anders, weil im Festkörper die negativen Myonen die Rolle von Elektronen übernehmen und so zur Bildung von Myonischen Atomen führen. Die vorliegende Arbeit basiert auf der Myon-Spin-Rotations - Methode mit positiven Myonen. Die Abkürzung " μ SR" ist im folgenden immer in diesem Sinne zu verstehen.

Die Asymmetrie des Myon-Zerfalls - die Positronen werden bevorzugt in die Spin-Richtung des Myons emittiert - ermöglicht die Verwendung des Myons als

Masse m_μ	Myon Magneton μ_μ	gyromagnetisches Verhältnis $\gamma_\mu = \omega_L/B$
$1.883566(11) \times 10^{-28} \text{ kg}$ $105.65948(35) \text{ MeV}/c^2$ $206.76865(47) \cdot m_e$ $.112610 \cdot m_p$	$4.485244(18) \times 10^{-26} \text{ JT}^{-1}$ $= (m_e/m_\mu) \cdot \mu_B$	$8.51607(2) \times 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1}$ $\approx 13.55375(3) \text{ MHz/kg}$

Lebensdauer τ_μ	Produktion	Zerfall
$2.197134(77) \times 10^{-6} \text{ s}$	$\pi^+ \rightarrow \mu^+ + \nu_\mu$	$\mu^+ \rightarrow e^+ + \nu_e + \bar{\nu}_\mu$

Tabelle 1.1

Eigenschaften des positiven Myons /IUPAP78, CERN78/

magnetische Sonde in Festkörperphysik und Chemie (siehe Abschnitt 1.3).
 Das μ^+ verhält sich während seiner Lebensdauer im μSR -Experiment wie ein leichtes Isotop des Wasserstoffs.

Die Fragestellungen, die mit μSR in der Festkörperphysik untersucht werden, sind vielfältig :

- μ^+ - Diffusion in Metallen analog zur Wasserstoffdiffusion
- Knight-Verschiebung in Metallen
- Hyperfeinfelder am Ort des Myons
- Gitterrelaxation und Gitterdynamik bei "kleinen" Störungen
- elektrische und magnetische Eigenschaften in Metallen und Isolatoren
- Wechselwirkung des Myons mit einem gebundenen Elektron (μ^+e^- ; Myonium).

In der Chemie werden Myonen hauptsächlich eingesetzt zur Abklärung von Reaktionszeiten und des Ortes der Addition von μ^+ in Analogie zur Wasserstoff-Addition.

Diese breite Anwendungsmöglichkeit (vergleiche Literaturzusammenstellung in Abschnitt 1.4) ist durch die Entwicklung einer neuen Klasse von Beschleunigern, den Hochstrom-Mesonenfabriken, ermöglicht worden. So wurde beispiels-

weise in der zweiten Hälfte 1980 am SIN (Schweizerisches Institut für Nuklearforschung, Villigen), wo die vorliegende Untersuchung durchgeführt wurde, regelmässig ein Protonenstrahl von 100 μA produziert.

Zur Zeit arbeiten Forschungsgruppen mit μSR an den folgenden Laboratorien: LAMPF (Los Alamos, N.M., USA), TRIUMF (Vancouver, B.C., Kanada), CERN (Genf, Schweiz), SIN (Villigen, Schweiz), GATCHINA und DUBNA (UdSSR) und am KEK (Japan). Neue Experimente sind geplant am NIKHEF (Amsterdam, Holland), am Rutherford Lab (UK) und am AGS (Brookhaven, N.Y., USA).

1.2 Wechselwirkungen des positiven Myons im Festkörper

Das positive Myon unterliegt in einem Festkörper sowohl elektrischen wie magnetischen Wechselwirkungen.

Elektrische Wechselwirkungen

Die elektrische Wechselwirkung bestimmt sowohl die Lokalisierung des Myons als auch seine Dynamik wie Nullpunktsschwingungen /RAT79, MEI81, EST81/, lokales Hüpfen oder freie Diffusion. Das Myon hält sich in vielen Substanzen an hochsymmetrischen Zwischengitterplätzen auf, wobei der Effekt des kleinen Polarons und die Nähe einer Verunreinigung eine grosse Rolle spielen können. Die Bildung einer Bindung ist ebenfalls möglich, zum Beispiel als wasserstoffbrücken-analoge Myoxylbrücke.

In einigen Nichtmetallen kann das Myon ein Elektron binden und ein Myonium (μ^+e^-) bilden.

Magnetische Wechselwirkungen

Die magnetische Wechselwirkung verursacht die Präzession des Myonspins. Diese hängt stark davon ab, ob Myonium gebildet wird oder nicht. Wie in Abschnitt 1.3 gezeigt wird, können in einem μSR -Experiment die Präzessionsfrequenz (ν) von Spins eines Myonensembles und die Dämpfung dieses Signals (Relaxationsrate λ) gemessen werden. Deshalb können polarisierte Myonen als magnetische Sonden eingesetzt werden.

Für ein "freies Myon" wird die Wechselwirkung beschrieben durch den Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = g_{\mu} \mu_{\mu} \underline{I}^{\mu} \underline{B}_{loc}$$

g_{μ} : g-Faktor des Myons
 μ_{μ} : Myon Magneton
 $\underline{I}^{\mu}$: Myonspin
 $\underline{B}_{loc}$: lokales Feld am Myonort

In einem statischen Feld $\underline{B}_{loc}$ ergibt sich die klassische Larmorpräzession des magnetischen Moments des Myons auf einem Kegelmantel, dessen Achse vom lokalen Feld gebildet wird. In einer beliebigen Richtung i wird die Polarisation beschrieben durch

$$\langle P_i \rangle = c_i + A_i \cdot \cos(\omega t + \phi_i)$$

c_i : Konstante
 A_i : Asymmetrie des Signals
 ω : Präzessionsfrequenz

$$= \frac{g_{\mu} \mu_{\mu} B_{loc}}{\hbar} = 2\pi \cdot 13.55 \cdot B_{loc} \text{ MHz}$$
 (B_{loc} in kG)
 ϕ_i : Phase

Die quantenmechanische Beschreibung mit einem Dichteoperator-Formalismus befindet sich im Anhang A.

Kleine Unterschiede im lokalen Feld für ein Ensemble von lokalisierten Myonen, etwa durch unterschiedliche Anordnung der magnetischen Momente von benachbarten Kernen, führen zu einer Relaxation des Signals durch den Verlust der Phasenkohärenz. Die Diffusion der einzelnen Myonen zwischen solchen Plätzen verkleinert im allgemeinen die Relaxationsrate wieder ("motional narrowing").

Wird im Festkörper Myonium gebildet, so muss neben den Zeemann-Termen noch die Hyperfeinwechselwirkung berücksichtigt werden. Der entsprechende Hamiltonoperator lautet :

$$\mathcal{H} = \underline{A} \underline{S}^e \underline{I}^{\mu} + g_e \mu_B \underline{S}^e \underline{H} + g_{\mu} \mu_{\mu} \underline{I}^{\mu} \underline{H}$$

$\underline{A}$: Hyperfeinkopplungstensor
 $\underline{S}^e, \underline{I}^{\mu}$: Spin von Elektron und Myon
 g_e, g_{μ} : g-Faktoren
 μ_B, μ_{μ} : Bohr- und Myon Magneton
 $\underline{H}$: magnetische Feldstärke

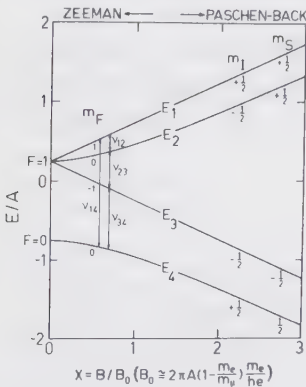
Je nach der Symmetrie des Hyperfeinkopplungstensors spricht man von isotropem oder anisotropem Myonium. In Silizium beispielsweise sind die $\langle 111 \rangle$ -Achsen solche Anisotropierichtungen; sie führen zu einer Beschreibung mit $A_{\parallel}$ und $A_{\perp}$.

Bei grossen Feldstärken entkoppeln die Spins (Paschen-Back - Gebiet) und die Präzession des Myonspins kann mit einem effektiven Feld beschrieben werden /HIN80/.

Die Depolarisation von Myonium-Signalen wird durch Spin-Klappprozesse verursacht.

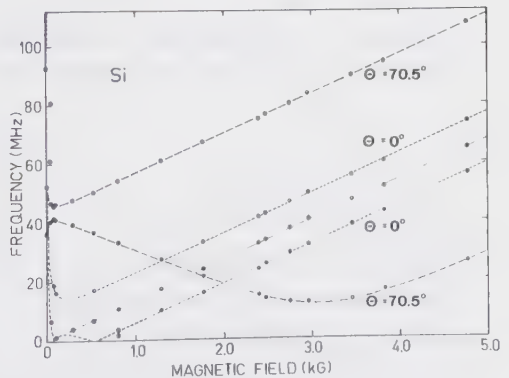
Für die quantenmechanische Beschreibung des Myoniums sei ebenfalls auf Anhang A verwiesen.

Als Beispiel ist in Figur 1.2 die Feldabhängigkeit der Energieniveaus für ein isotropes Myonium in Silizium dargestellt (Breit-Rabi-Diagramm): Die entsprechenden Uebergangsfrequenzen ν_{12} und ν_{34} können beobachtet werden. Figur 1.3 zeigt μ SR-Signale für das anisotrope Myonium in Silizium. Die Anisotropierichtung ist $\langle 111 \rangle$ (siehe oben). Wird das Feld parallel zu einer dieser Richtungen angelegt, bilden die anderen einen Winkel von 70.5° mit H. Somit können vier Linien beobachtet werden (neben dem Signal von einem Anteil freier Myonen).



Figur 1.2

Energieschema des isotropen Myoniums in Silizium in Funktion eines angelegten Feldes



Figur 1.3

Uebergangsfrequenzen ν_{12} und ν_{34} des anisotropen Myoniums in Silizium. Bedeutung der Linien: s.Text

Einfluss der elektronischen Struktur des Wirtsgitters

Die Zusammensetzung des lokalen Feldes am Myonort und die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Myonium hängen stark von der elektronischen Struktur des Wirtsgitters ab.

In Metallen schirmen die Elektronen des Leitungsbandes die Ladung des Myons ab. Die Oszillationen des Ladungsdichte und in magnetischen Stoffen der Spindichte um das Myon wird von diesem stark gestört /EST81/. Sowohl Vorzeichen wie Betrag des Hyperfeinfeldes B_{hf} , das zum lokalen Feld beiträgt, sind abhängig vom Abstand zu den nächsten und übernächsten Nachbarn. Die Untersuchung von Hyperfeinfeldern und der Knight-Verschiebung sind deshalb Teil des Forschungsfeldes μSR in Metallen. Aus der Relaxation der μSR -Signale und aus deren Temperaturabhängigkeit werden Rückschlüsse gezogen auf die Lokalisierung des Myons und auf das Diffusionsverhalten.

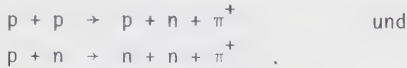
In Halbleitern wirkt das Myon als "deep donor". In C (Diamant), Si und Ge wurden isotropes und anisotropes Myonium gefunden.

Myonium wurde ebenfalls in Isolatoren entdeckt : in Eis (H_2O und D_2O), in SiO_2 /BRE81.1 und BRE81.2/ und in gefrorenen (festen) Edelgasen. In den magnetischen Sesquioxiden $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und Cr_2O_3 wurde jedoch ein sich diamagnetisch verhaltendes Myon nachgewiesen. Die vorliegende Arbeit berichtet über systematische Untersuchungen an diesen zwei Substanzen.

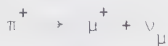
1.3 Das μSR -Experiment

μSR -Experimente zur Untersuchung von Festkörpern setzen einen ausreichenden Strahl polarisierter positiver Myonen μ^+ voraus. Die Produktion dieser Myonen basiert auf dem Zerfall positiver Pionen π^+ . Diese wiederum werden am SIN mittels eines Hochstrom-Protonenstrahls (590 MeV Energie, Spitzenströme von 180 μA , typisch 100 μA) erzeugt, der auf ein Kohlenstoff- oder Beryllium-

target geschossen wird. Pionen werden dabei erzeugt mit den Reaktionen



Die Pionen werden strahlenoptisch mit Ablenk- und Quadrupolmagneten in den Myonenkanal, einer supraleitenden Spule mit 8 m Länge, einem Innendurchmesser von 12 cm und einem coaxialen Feld von 50 kG, abgebildet. Wegen der kurzen Lebensdauer des Pions (2.60×10^{-8} s im Ruhesystem) sind am Ende des Kanals praktisch alle π^+ zerfallen gemäss



unter Verletzung der Parität: Der Spin des Myons ist im Schwerpunktssystem antiparallel zum Impuls des Myons. Durch Impulsselektion der Zerfallsmionen resultiert so ein polarisierter Myonenstrahl.

Das Myon wird innerhalb von 10^{-10} bis 10^{-9} s im zu untersuchenden Target gestoppt. Seine Polarisation bleibt dabei erhalten /BRE75.2/. Dabei entfernt es sich soweit von den produzierten Strahlenschäden, dass diese das Myon nicht mehr beeinflussen /BRI78/. Das μ SR-Experiment beruht auf dem paritätsverletzenden Myonzerfall (mittlere Lebensdauer $\tau_\mu = 2.197134(77) \mu\text{s}$) :



Die Verteilung des Positronenimpulses ist wegen der Paritätsverletzung anisotrop bezüglich des Myonspins. Die Verteilung wird im Schwerpunktsystem beschrieben durch

$$\frac{dN(\epsilon, \theta)}{d\epsilon \, d\Omega} = \frac{\epsilon^2}{2\pi} [(3-2\epsilon) - P(1-2\epsilon)\cos\theta] \quad \theta : \text{Winkel } (\underline{I}^\mu, \underline{p}_e)$$

oder integriert

$$\frac{dN(\theta)}{d\Omega} = \frac{1}{4\pi} [1 + \frac{P}{3}\cos\theta] .$$

$\underline{p}_e$: Impuls des Positrons
 P : Polarisation des Myon-
 strahls
 $\epsilon := E/E_{\text{max}}$
 E : Energie des Positrons

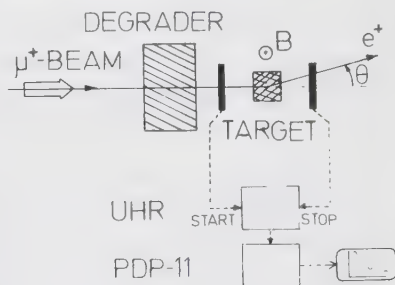
Bei einem präzedierenden Myonspin dreht auch diese Verteilung mit. Wird die Richtung des emittierten Positrons durch einen Zähler (Detektor) definiert, so zeigt das Zeitspektrum in diesem Positronendetektor für ein Ensemble von

polarisierten Myonen einen der Myonzerfallskurve überlagerte Oszillation. Die Frequenz dieser Schwingung entspricht der Präzessionsfrequenz des Myonspins und die Relaxation des Signals ist auf den Verlust der Phasenkohärenz durch eine endliche breite Verteilung der Frequenzen zurückzuführen.

Das eigentliche μ SR-Experiment besteht aus einer Zeitmessung. Beim Eintreffen eines Myons wird eine Uhr gestartet, die beim Detektieren des zugehörigen Zerfallspositrons gestoppt wird (siehe Prinzipschema Figur 1.4). Eine zusätzliche elektronische Logik selektioniert jene "guten Ereignisse", bei denen nur genau ein Myon im Target gestoppt gewesen ist.

Figur 1.4

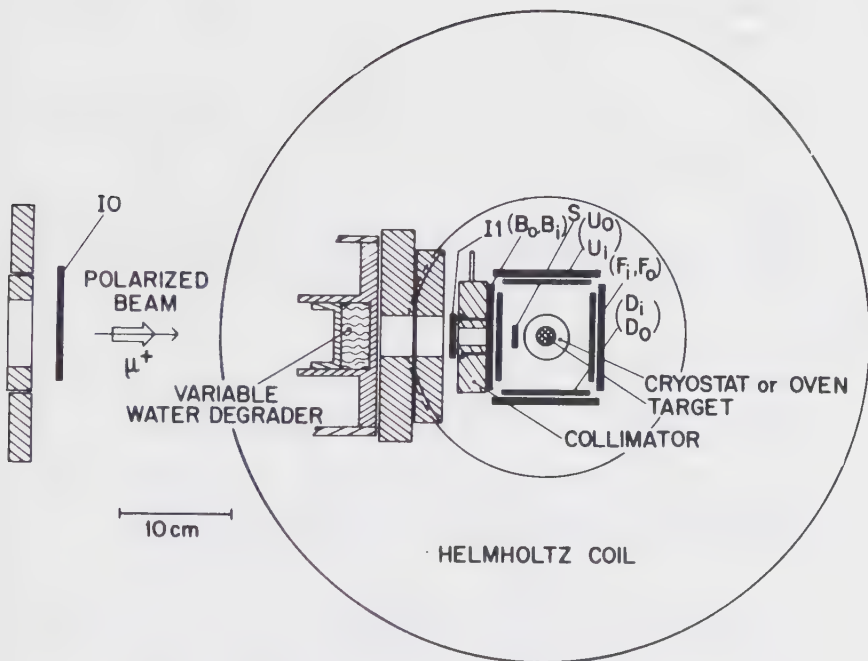
Prinzipschema eines μ SR-Experimentes: Ein Myon wird im Degrader abgebremst und stoppt im Target. Sein Spin dreht wegen einem lokalen Feld um den Winkel θ . Das Zerfallspositron erzeugt im Zähler einen Stop-Puls. Im on-line angeschlossenen Prozessrechner PDP-11 wird ein Histogramm erstellt (Anzahl Ereignisse mit einer Zeit t $\pm dt/2$, dt =Kanalbreite)



Die Positronendetektoren sind in Vorwärtsrichtung und senkrecht dazu angeordnet. Für beide wird je ein Spektrum von 4096 Kanälen aufgenommen. Die Kanalbreite kann zwischen .37 ns und 2.3 ns eingestellt werden; das Spektrum hat also eine Länge von 1.5 μ s bis 9 μ s. Diese Zeitskala beschränkt den Frequenzbereich auf etwa .2 MHz bis 500 MHz und den Bereich messbarer Relaxationsphänomene auf Relaxationszeiten T_2 zwischen 20 ns und 100 μ s resp. Relaxationsraten λ von $.01 \times 10^6$ bis 50×10^6 s^{-1} .

Die Figur 1.5 zeigt die Standard-Apparatur für μ SR-Experimente von vier Forschungsgruppen am SIN (Physik, Uni Zürich - Physikalische Chemie, Uni Zürich - Uni Konstanz - LHE von der ETH Zürich). Sie ermöglicht einen modularen Anschluss von Kryostaten und Oefen. Mit einem Helmholtz-Spulenpaar können Magnetfelder bis 5 kG erzeugt werden. Drei Paare quadratischer Spulen erlauben die Kompensation des Erdmagnetfeldes.

Die Apparatur ist eingehend in der Dissertation von H. Graf beschrieben /GRA80/.



Figur 1.5

Standard μ SR-Apparatur. Drei Kollimatoren, der letzte zwischen den Zählern I1 und B_o ist fernsteuerbar, blenden den unerwünschten Strahlenteil aus. Ein variabler Wasserdegrader, ebenfalls fernsteuerbar, ermöglicht die gezielte Abbremsung der Myonen, sodass sie hauptsächlich oder ausschliesslich im Target gestoppt werden. Die Zähler I0, I1 und S dienen vor allem der Selektion der gewünschten Ereignisse, während die Zählerpaare (B_i, B_o) , (F_i, F_o) , (D_i, D_o) und (U_i, U_o) den vier Spektren zugeordnet sind.

Der aktuelle Querschnitt in Figur 1.5 zeigt im Unterschied zur früheren Version die Möglichkeit, in vier Richtungen Spektren aufzunehmen (vorwärts, rückwärts, oben und unten; je 2048 Kanäle).

Die Elektronik zur Erfassung und Verarbeitung der detektierten Pulse ist ebenfalls bei H. Graf ausführlich erläutert /GRA80/. Die "guten Ereignisse" werden in einem on-line angeschlossenen Prozessrechner (PDP-11) in Form eines Histogramms gespeichert.

Die so gewonnen Zeitspektren werden in einer ersten off-line Analyse fourier-transformiert. An die festgestellten μ SR-Signale werden sodann, falls sie genügend aus dem Untergrund hervortreten, eine der zwei folgenden Formeln angepasst:

im Zeitspektrum :

$$y_i = N [B + \exp(-\lambda_{\mu} t_i) \cdot S(t_i)]$$

$$S(t_i) = \sum_j A_j \cdot \exp(-\lambda_j t_i) \cdot \cos(\omega_j t_i + \phi_j)$$

im Frequenzspektrum (Herleitung siehe Anhang B) :

$$a_k = \sum_j \frac{A_j}{2} \left\{ e^{i\phi_j} \frac{1 - \exp[i(\omega_j - \omega_k) - \lambda_j] T_s]}{1 - \exp[i(\omega_j - \omega_k) - \lambda_j] \Delta t]} + e^{-i\phi_j} \frac{1 - \exp[i(-\omega_j - \omega_k) - \lambda_j] T_s]}{1 - \exp[i(-\omega_j - \omega_k) - \lambda_j] \Delta t]} \right\}$$

N : Normierung

B : Untergrund (background)

$\lambda_{\mu} = \tau_{\mu}^{-1}$; τ_{μ} : Lebensdauer des μ^+

A_j : Asymmetrie des Signales j

ω_j : Frequenz des Signales j

λ_j : Relaxationsrate des Signales j

ϕ_j : Phase des Signales j

T_s : Länge des Zeitspektrums

Δt : Kanalbreite des Zeitspektrums

ω_k : zu a_k gehörende Frequenz

1.4 Literatur

Konferenzen, Schulen und Uebersichtsartikel zu μ SR :

- GYG79 F.N. Gyga, W. Kündig, P.F. Meier (Hrsg.),
Muon Spin Rotation, Proceedings of the First International
Topical Meeting on Muon Spin Rotation, Rorschach, Schweiz, 1978;
Amsterdam 1979

- BRE81 J.H. Brewer, P.W. Percival (Hrsg.),
Muon Spin Rotation, Proceedings of the Second International
Topical Meeting on Muon Spin Rotation, Vancouver, Kanada, 1980;
Amsterdam 1981

- SCHE77 A. Schenck, Positive Muons and Muonium in Matter,
in : Proceedings of the International School of Physics of
Exotic Atoms, Erice, Sizilien, 1977; G. Fiorentini, G. Torelli
(Hrsg.); pp 355 - 458

- CR080 K. Crowe, J. Duclos, G. Fiorentini, G. Torelli (Hrsg.),
Exotic Atoms '79. Fundamental Interactions and Structure of
Matter. Proceedings of the Second Course of the International
School of Physics of Exotic Atoms, Erice, Sizilien, 1979;
New York 1980

- BRE75.1 J.H. Brewer, D.G. Fleming, K.M. Crowe, R.F. Johnson, B.D. Patter-
son, A.M. Porits, F.N. Gyga, A. Schenck, Phys. Scr. (Sweden)
11, 144 (1975)
(μ^+ SR spectroscopy' the positive muon as a magnetic probe in
solids)

- BRE75.2 J.H. Brewer, K.M. Crowe, F.N. Gyga, A. Schenck, positive muons
and muonium in matter, in: Muon Physics III, V.W. Hughes, C.S.
Wu (Hrsg.); New York 1975; pp 3 - 139

- BRE78 J.H. Brewer, K.M. Crowe, Ann. Rev. Part. Sci. 28, 239-326 (1978)
(advances in muon spin rotation)

- EAT79 G.H. Eaton, Phys. Bull. (GB) 30, 152 (1979)
(the muon' a new tool)

- DEN79 A.B. Denison, H. Graf, W. Kündig, P.F. Meier, Helv. Phys. Acta
52, 460 (1979)
(positive muons as a probe in ferromagnetic metals)

- GRA80 H. Graf, μ SR-Untersuchungen an den ferromagnetischen Materialien
Kobalt, Gadolinium, Eisen und Nickel; Dissertation, Zürich 1980

- KOT80 J. Kotarski, Postepy Fiz. (Poland) 31, 159 (1980)
(the muon spin rotation method)
- KUE78 W. Kündig, Naturwissenschaften (D) 65, 42 (1978)
(muon spin rotation, a new technique in solid state physics)
- SCHE78 F. Scheck, Phys. Rep. (Netherlands) 44, 187 - 248 (1978)
(muon physics)
- SEE78 A. Seeger, positive muons as a light isotope of hydrogen,
in : Hydrogen in Metals I, G. Alefeld, J. Völkl (Hrsg.); Berlin
1978; pp 349 - 97

Referenzen :

- BRE81.1 J.H. Brewer, Hyperfine Interactions 8,375 (1981)
- BRE81.2 J.H. Brewer, D.P. Spencer, D.G. Fleming, J.A. Coope,
Hyperfine Interactions 8, 405 (1981)
- CERN78 Tables of Particle Properties, April 1978, herausgegeben von CERN
- EST81 S. Estreicher, A.B. Denison, P.F. Meier, Hyperfine Interactions
8, 601 (1981)
- HIN80 A. Hintermann, P.F. Meier, B.D. Patterson, Am. J. Phys. 48,956
(1980)
- IUPAP78 Physikalische Konstanten nach IUPAP (International Union of Pure
and Applied Physics) von 1978
- MEI81 P.F. Meier, Hyperfine Interactions 8, 591 (1981)
- RAT79 J. Rath, M. Manninen, P. Jena, C.S. Wang, Solid State Commun.
31, 1003 (1979)
- BRI78 D.K. Brice, Phys. Lett. 66A, 53 (1978)

2. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (HÄMATIT) UND Cr_2O_3 (ESKOLAIT)

Die Experimente an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit) und Cr_2O_3 (Eskolait, /KOU58/) mit der Methode der Myon-Spin-Rotation wurden am SIN im Rahmen eines Forschungsprogrammes zur Untersuchung magnetischer Substanzen (Proposal Nr. RA-72-05) unternommen. Bisher wurden ebenfalls Messungen in Kobalt, Gadolinium, Dysprosium, α -Eisen, Nickel und Orthoferriten durchgeführt; Zusammenfassungen der Ergebnisse finden sich in /DEN79/ und /HOL81/.

Der antiferromagnetische Isolator $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wurde mit der Absicht gewählt, das Verhalten des Myons in einem gut bekannten nicht-trivialen System zu studieren. Zu Beginn der Untersuchungen war noch kein μSR -Signal in einem Antiferromagneten beobachtet worden. Auf Grund anderer Messungen in Isolatoren wurde die Bildung von Myonium erwartet. Ein spontaner Spin-Flip der Eisenionen bei 263 K (Morinübergang) bot die Gelegenheit, zwei magnetische Phasen und möglicherweise Einzelheiten des Phasenübergangs oder eine damals umstrittene Koexistenz der Phasen zu beobachten.

Das isostrukturelle Cr_2O_3 kam später zu Vergleichszwecken hinzu. Es unterscheidet sich von Hämatit durch die Spinstruktur (siehe unten).

2.1 Kristallografische und magnetische Strukturen

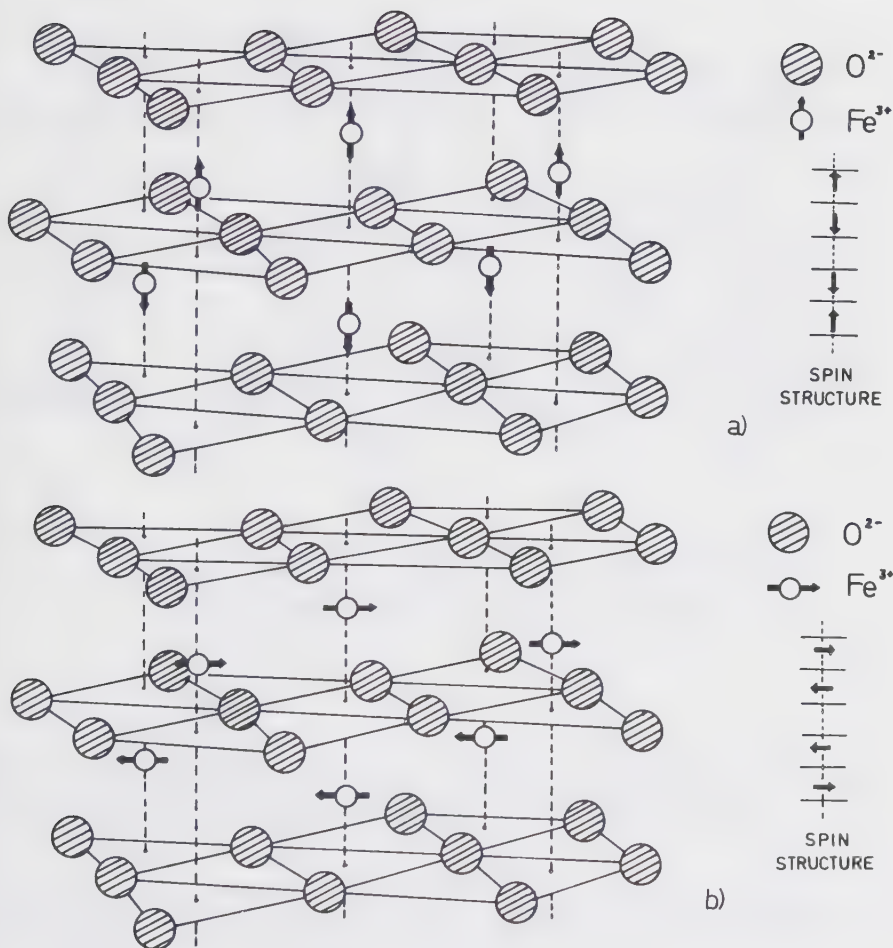
Die Raumgruppe von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und Cr_2O_3 ist $R\bar{3}c$. Die Strukturdaten sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Symmetrieelemente sind eine trigonale Achse mit einem Inversionszentrum, drei zweizählige Achsen senkrecht dazu und drei Gleitspiegelebenen, welche die trigonale c-Achse enthalten. Die Einheitszelle enthält zwei Formeleinheiten.

Das Kristallgitter /NIG24, SHU51, ART64, WYC48, NEW62/ besteht idealisiert aus hexagonal dichtest gepackten Sauerstoffionen. Zwei Drittel der so gebildeten Sauerstoffoktaeder sind von Metallionen besetzt. Betrachtet man die Oktaeder entlang der trigonalen Achse (gestrichelte Linie in Figuren 2.1 und 2.2), so bleibt jedes dritte Oktaeder leer. Die Mitten dieser "leeren Oktaeder" sind kristallografische Inversionszentren. Somit kann der Kristall auch beschrieben werden als Struktur von metallzentrierten Doppeloktaedern.

Real sind die Metallionen aus dem Zentrum ihres Sauerstoffoktaeders leicht gegen die Lücke verschoben. Dadurch werden auch zwei Drittel der Sauerstoffdreiecke (die Deckflächen der Doppeloktaeder) um ihren Schwerpunkt auf der c-Achse um einen Winkel α ($\alpha=4.7^\circ$ in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und $\alpha=3.9^\circ$ in Cr_2O_3) verdreht bezüglich der a-Achse. Nicht verdreht wird das Sauerstoffdreieck zwischen zwei Kationen, dessen Winkelhalbierende die a-Achse definiert.

Die magnetische Struktur /COX63, BR053, COR64, COR65, FLA72, HOE75/ wird in der Shull-Notation durch die relative Orientierung entlang der trigonalen c-Achse beschrieben : $(+ + -)$ für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und $(+ - -)$ für Cr_2O_3 . Diese Momente sind in Cr_2O_3 bis zur Néel-Temperatur ($T_N=308\text{ K}$) parallel zur c-Achse gerichtet (Figur 2.2). In $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ existieren zwei Spinkonfigurationen. Unterhalb der Morin-Temperatur ($T_M=263\text{ K}$) sind die Spins ebenfalls parallel zur c-Achse (Figur 2.1 a), oberhalb jedoch senkrecht dazu (Figur 2.1 b). Sie bleiben parallel zur a-Achse bis zur Néel-Temperatur ($T_N=963\text{ K}$), abgesehen von einer leichten Verkantung der Spins, die den schwachen Ferromagnetismus in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ oberhalb des Morinübergangs verursacht (vergleiche auch Abschnitt 2.2).

Betrachtet man nur die magnetischen Momente der Kationen in den zwei Kristallen, so gelten die Symmetrieelemente der Raumgruppe $R\bar{3}c$ auch mit Ausnahme der Konfiguration in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ oberhalb der Morintemperatur. Dort gibt es nur noch eine zweizählige Drehachse für jede der drei möglichen Domänen.



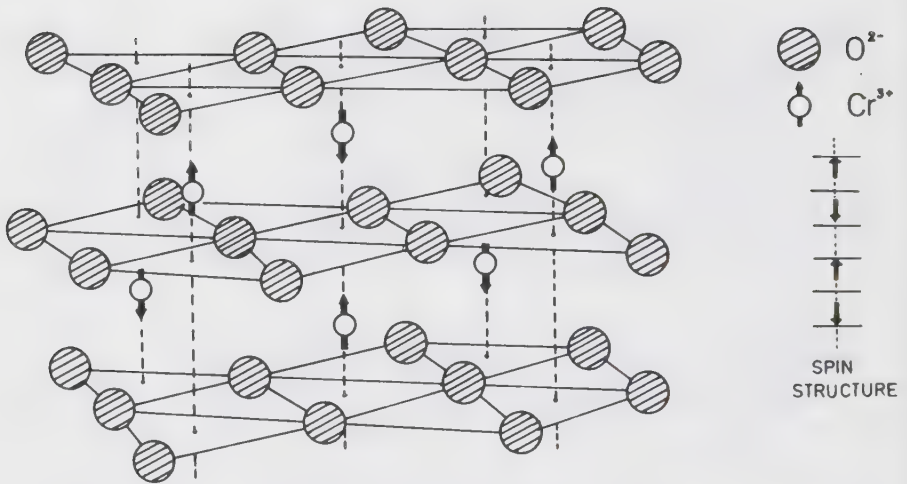
Figur 2.1

Kristallografische und Spin-Struktur von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Die gestrichelten Linien sind dreizählige Drehachsen (c-Achsen). Auf ihnen sind die Eisenionen je zwischen zwei gleichseitigen Sauerstoffdreiecken, die ein Oktaeder bilden, angeordnet.

a) Konfiguration unterhalb der Morin-Temperatur (T_M) von 263 K

b) Konfiguration oberhalb T_M bis zur Néel-Temperatur ($T_N=963$ K)

Die Spins sind zwischen zwei Fe^{3+} Sauerstoffebenen parallel. Sie kippen bei der Morin-Temperatur von einer Richtung parallel zur c-Achse in die Basalebene.



Figur 2.2

Kristallografische und Spin-Struktur von Cr_2O_3 . Die Spins der Chromionen wechseln ihre Richtung entlang der c -Achse gemäss $(+--)$, sind jedoch innerhalb einer $(01\bar{1}2)$ -Ebene parallel.

	hexagonale Gitterkonstanten $[\text{\AA}]$		Verdrehungs- winkel α	Spin-Struktur (Shull-Notation)	Néel- Temperatur T_N
	a_0	c_0			
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	5.0345	13.749	4.7°	$(++--)$	963 K
Cr_2O_3	4.9607	13.599	3.7°	$(+--+)$	308 K

Tabelle 2.1

Strukturdaten für Hämatit und Eskolaït. Die Gitterkonstanten stammen von Newnham /NEW62/. Die Verdrehungswinkel sind auf Grund seiner Strukturparameter berechnet.

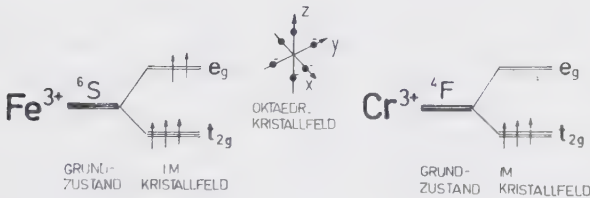
2.2 Elektronische und magnetische Eigenschaften

Die elektronische Struktur der $3d^3$ (Cr_2O_3), resp. der $3d^5$ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) Orbitale (Tabelle 2.2) ist durch das Kristallfeld bestimmt. Die Metall-Orbitale müssen dessen lokale Symmetrie erfüllen. Das Niveaux-Schema zeigt Figur 2.3.

Symmetrie	Orbitale
e_g	$d_{3z^2-r^2}$, $d_{x^2-y^2}$
t_{2g}	d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}

Tabelle 2.2

Elektronische Struktur von 3d-Orbitale in einem oktaedrischen Kristallfeld. Die Symmetrie t_{2g} hat einen dreifach entarteten Zustand, e_g einen zweifach entarteten.



Figur 2.3

Kristallfeldaufspaltung der 3d-Elektronen von Chrom- und Eisenionen in einem oktaedrischen Feld der benachbarten sechs Sauerstoffionen. Bei Cr_2O_3 ist das e_g -Orbital nicht besetzt.

Die e_g -Orbitale sind zu den Sauerstoffionen ausgerichtet, während die energetisch bevorzugten t_{2g} -Orbitale parallel und senkrecht zur c-Achse orientiert sind. Die Bindungen sind allerdings nicht rein ionisch, wie magnetische Messungen und Elektronendichtebestimmungen an ähnlichen Strukturen zeigen /TOF76, VIN80.1, VIN80.2/.

Die magnetischen Strukturen von Hämatit und Eskolait unterscheiden sich wegen der verschiedenen Besetzungswahrscheinlichkeiten der Kristallfeldniveaux der 3d-Elektronen /G0063/. Bei $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ist der antiferromagnetische Superaustausch über die e_g -Elektronen und die polarisierten p-Orbitale der Sauerstoffionen, die eine gemeinsame Kante von metallzentrierten Oktaedern bilden,

dominant. Im Gegensatz dazu überwiegt bei Cr_2O_3 der direkte antiferromagnetische Austausch mit den benachbarten vier Chromionen /SAM70, G0063, G0060/.

Das magnetische Moment pro Ion ist bei $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $5.0 \mu_B$ und bei Cr_2O_3 $2.76 \mu_B$ /G0063, COR65, JAC71/. Die Néel-Temperaturen sind 308 K (Cr_2O_3) und 963 K ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Einfluss von äusseren Magnetfeldern auf die Spinstruktur, Morinübergang

Bei Hämatit und Ekolait lassen sich durch äussere Magnetfelder die Spinrichtungen drehen und kippen. In $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ existiert bei 263 K eine spontane Änderung der Richtungen der Untergittermagnetisierungen (Morinübergang) : Unterhalb T_M (Morin-Temperatur) sind die Spins der Eisenionen parallel zur trigonalen c-Achse gerichtet und oberhalb T_M senkrecht dazu (siehe Abschnitt 2.1). In dieser magnetischen Hochtemperaturphase verkanten die Untergittermagnetisierungen um einen Winkel β von 10^{-4} rad in der Basalebene und um $\gamma=10^{-3}$ rad aus der Basalebene. Die resultierende Magnetisierung $\underline{M}_s$ von $.4 \text{ emu g}^{-1}$ ist Ursache des schon früh festgestellten schwachen Ferromagnetismus in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Die Anisotropie der Untergittermagnetisierungen ist ausgiebig experimentell /H0E75, H0E77, FON62, BES67, BOG72, ALL73, ALL74, NIN78/ und theoretisch /DZI57, MOR60, KAC70, CHE74, CHE75/ untersucht worden.

Die Untergittermagnetisierungen $\underline{M}_1$ und $\underline{M}_2$ in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in einem äusseren Magnetfeld $\underline{H}$ lassen sich mit einem Gibb'schen Potential beschreiben :

$$\begin{aligned} \Phi = & \underline{J} \cdot \underline{M}_1 \cdot \underline{M}_2 - \underline{D}[\underline{M}_1 \times \underline{M}_2] - \frac{K_1}{2} \cdot (\cos^2 \chi_1 + \cos^2 \chi_2) - \frac{K_2}{2} \cdot (\cos^4 \chi_1 + \cos^4 \chi_2) \\ & - \frac{K'_3}{2} (\sin^6 \chi_1 \cos 6\psi_1 + \sin^6 \chi_2 \cos 6\psi_2) \\ & - \frac{K''_3}{2} (\cos \chi_1 \sin^3 \chi_1 \sin 3\psi_1 + \cos \chi_2 \sin^3 \chi_2 \sin 3\psi_2) \\ & - \underline{H} \cdot (\underline{M}_1 + \underline{M}_2) \end{aligned}$$

oder mit

$$\underline{M}'_1 = \underline{M}_1 / M_0, \quad |\underline{H}| = K / M_0, \quad |\underline{H}_E| = J \cdot M_0, \quad |\underline{H}_D| = |\underline{D}| \cdot M_0$$

$$\Phi' = \Phi/M_0 = \underline{H}_E \cdot (\underline{M}'_1 \cdot \underline{M}'_2) - \underline{H}_D \cdot [\underline{M}'_1 \times \underline{M}'_2]$$

$$- 1/2 \underline{H}_1 \cdot (\cos^2 \chi_1 + \cos^2 \chi_2) - 1/2 \underline{H}_2 \cdot (\cos^4 \chi_1 + \cos^4 \chi_2)$$

$$- 1/2 \underline{H}_3 \cdot (\sin^6 \chi_1 \cos 6\psi_1 + \sin^6 \chi_2 \cos 6\psi_2)$$

$$- 1/2 \underline{H}_3' (\cos \chi_1 \sin^3 \chi_1 \sin 3\psi_1 + \cos \chi_2 \sin^3 \chi_2 \sin 3\psi_2)$$

$$- \underline{H} \cdot (\underline{M}'_1 + \underline{M}'_2)$$

- χ_i : Polarwinkel von $\underline{M}_i$ zur trigonalen Achse
 ψ_i : Azimutalwinkel von $\underline{M}_i$ zur binären Achse
 M_0 : Betrag der Untergittermagnetisierung (0 K)
 $\underline{M}_i, \underline{M}'_i$: Untergittermagnetisierung, reduzierte U.
 $J, \underline{H}_E$: Austauschparameter, Austauschfeld
 $\underline{D}, \underline{H}_D$: Dzialoshinskii-Vektor, -Feld; // c-Achse
 $K_j, \underline{H}_j$: Anisotropiekonstanten, -Feld:
 $K_1, K_2 \rightarrow$ Anisotropie des Polarwinkels
 $K'_3, K''_3 \rightarrow$ im Wesentlichen Anisotropie
des Azimutalwinkels für $T > T_M$

Diese Parameter und ihre Temperaturabhängigkeit lassen sich berechnen aus den gemessenen Spinflopfeldern $\underline{H}_C$ in Abhängigkeit von der Richtung des äußeren Magnetfeldes oder zum Beispiel aus Intensitäten von Neutronenstreu-reflexen. In Tabelle 2.3 sind numerische Werte zusammengestellt. Dabei fällt vor allem auf, dass die Anisotropie innerhalb der Basalebene, die durch H_3 beschrieben wird, viel kleiner ist als diejenige, die den Winkel der Untergittermagnetisierung zur Basalebene bestimmt

Referenz	M_0	H_E [kG]	H_D [kG]	H_1 [G] (0 K)	H_2 [G] (0 K)	H_3 [G]
HOE75	920 emu/cm ³	9.40×10^3	21.2	216	57	--
JAC71	175 emu/g	9.72×10^3	22.2	207	57	--
BES67	920 emu/cm ³					1.1×10^{-2}
BOG72						2×10^{-3} (207 K)
						3×10^{-4} (300 K)

Tabelle 2.3

Parameter für das magnetische Gibb'sche Potential

Die Ursache des spontanen Spin-Flips bei der Morin-Temperatur liegt bei der Temperaturabhängigkeit von K_1 . Diese setzt sich mikroskopisch hauptsächlich aus einer magnetisch-dipolaren Anisotropie K_{md} und einer Ein-Ion-Anisotropie K_{Si} zusammen /BES67, ART65/. Diese Beiträge haben verschiedene Vorzeichen und eine abweichende Temperaturabhängigkeit, sodass ihre Summe bei einer bestimmten Temperatur verschwindet.

K_2 ändert sich nur wenig mit der Temperatur /HOE75/, während K_3'' drastisch zwischen der Morin-Temperatur und etwa 300 K zusammenfällt. Das Vorzeichen von K_3'' wechselt zwischen 350 K und etwa 650 K /BOG72/.

2.3 Mineralogische Untersuchungen der Proben

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Als Proben wurden neben Pulver auch Einkristalle verwendet. Zwei natürliche Hämatit-Einkristalle stellte Herr Oberholzer vom Kristallografischen Institut der ETH zur Verfügung: einer stammt von Elba (58.5 g, davon wurde ein Stück von 9.9 g abgetrennt), der andere aus Brasilien (Minos Gerais). Als μSR -Target wurde meistens das kleinere Stück des Elba-Kristalls verwendet.

Für die winkelabhängigen Messungen wurde dieses Stück an einer Röntgen-apparatur des Kristallografischen Instituts der ETH mit der Laue-Rückstrahl-Methode orientiert: Die Richtung der trigonalen Achse ist senkrecht zu den beiden Deckflächen. Die Richtung der polaren zweizähligen a-Achse konnte mit berechneten Laue-Bildern in Übereinstimmung gebracht werden. So wurden auch die Lage der rhomboedrischen Basisvektoren eindeutig festgelegt.

Cr_2O_3

Auch in Cr_2O_3 wurde neben Pulver ein Einkristall verwendet (7.7 g). Er wurde in Grenoble nach dem Czochralski-Verfahren gezüchtet. Es dürfte sich dabei um einen der grössten existierenden Cr_2O_3 -Einkristall handeln. Er hat die Form eines Zylinders mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Länge von 18 mm.

Eine Untersuchung des Cr_2O_3 - Kristalls mit der Laue-Rückstrahl-Methode ergab auf einer Deckfläche des Zylinders einen Bereich mit einer anderen Orientierung. Da dies für winkelabhängige Messungen ungünstig ist, wurden die im folgenden beschriebenen systematischen Untersuchungen durchgeführt.

Eine optische Untersuchung dieser polierten rissigen Fläche mit polarisiertem Licht (Figur 2.4) durch Herrn Otterdom (Kristallografisches Institut der ETH) ergab keine weiteren Hinweise auf den genauen Umfang und die Orientierung dieses abweichenden Teils des Kristalls.

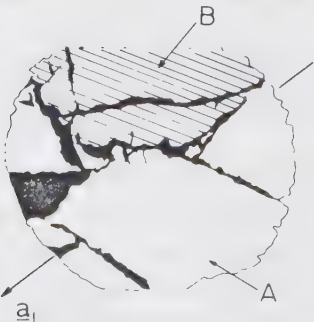
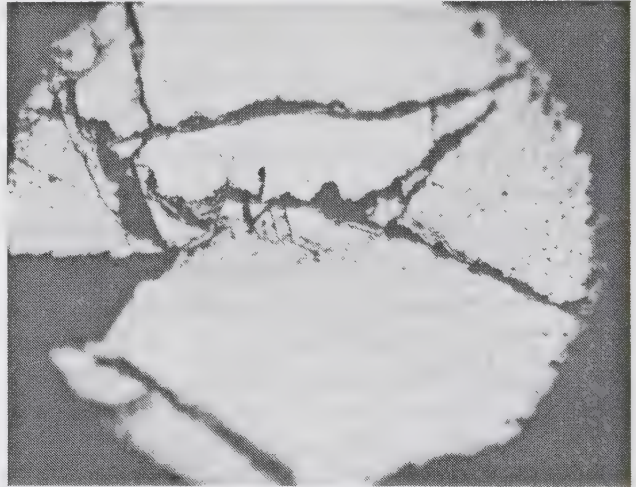
Systematische Reihen von Laueaufnahmen, zum Teil mit mechanischem Vor-schub des Kristalls während der Bestrahlung (die Vorrichtung wurde von Herrn Fehlmann, Kristallografisches Institut der ETH, zur Verfügung gestellt), ergaben folgendes Bild:

- Die glatte Deckfläche ist einheitlich orientiert, wie auf Grund rasterförmig verteilter Aufnahmen gezeigt werden konnte. Die c-Achse ist senkrecht zur Fläche, also parallel zur Zylinderachse.
- Analoge Aufnahmen der rissigen Fläche zeigen dass es zwei verschiedenen orientierte Bereiche A und B gibt (Figur 2.5). Der Bereich B ist gleich orientiert wie die gegenüberliegende Deckfläche (siehe oben).
- Der Vergleich der Laueaufnahmen vom Bereich A mit gerechneten Bildern (Programm LAUE) ergibt im Vergleich mit B eine um 8° um die a-Achse gekippte c-Achse (Figuren 2.6 und 2.7). Offenbar gehören A und B zu verschiedenen Körnern.
- Einzelaufnahmen entlang der Mantelfläche mit dem Röntgenstrahl parallel zu einer a-Achse zeigen, dass B mit der glatten Deckfläche zusammenhängt.
- Analoge Aufnahmen parallel zur entsprechenden -a-Achse ergeben auf der A anliegenden Mantelfläche eine +a-Achse gegen den Strahl und eine um 64° geneigte c-Achse. Diese Orientierung entspricht einem Zwilling nach $(01\bar{1}2)$, dessen Vorkommen für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in der Literatur schon beschrieben worden ist /NIG24, FLA72/. Es handelt sich dabei offenbar um eine Oberflächenschicht.

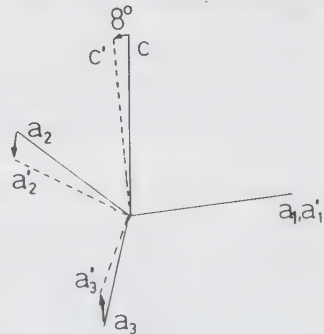
Eine auf Grund der beschriebenen Messungen erfolgte Abschätzung des Anteils des grösseren Korns dieses Cr_2O_3 -Kristalls ergab einen Volumenanteil zwischen 65 und 75 %. Da die verwendete μSR -Apparatur höherenergetische Myonen ausnutzt, die nicht an der Oberfläche, sondern im Innern des Kristalls gestoppt werden, bewirkt die beschriebene Zwei-Korn - Struktur eine Unsicherheit bei der Auswertung richtungsempfindlicher Experimente. Diese Schwierigkeit konnte teilweise behoben werden durch die Kollimierung des Myonenstrahls auf den grösseren Einkristall-Bereich.

Figur 2.4

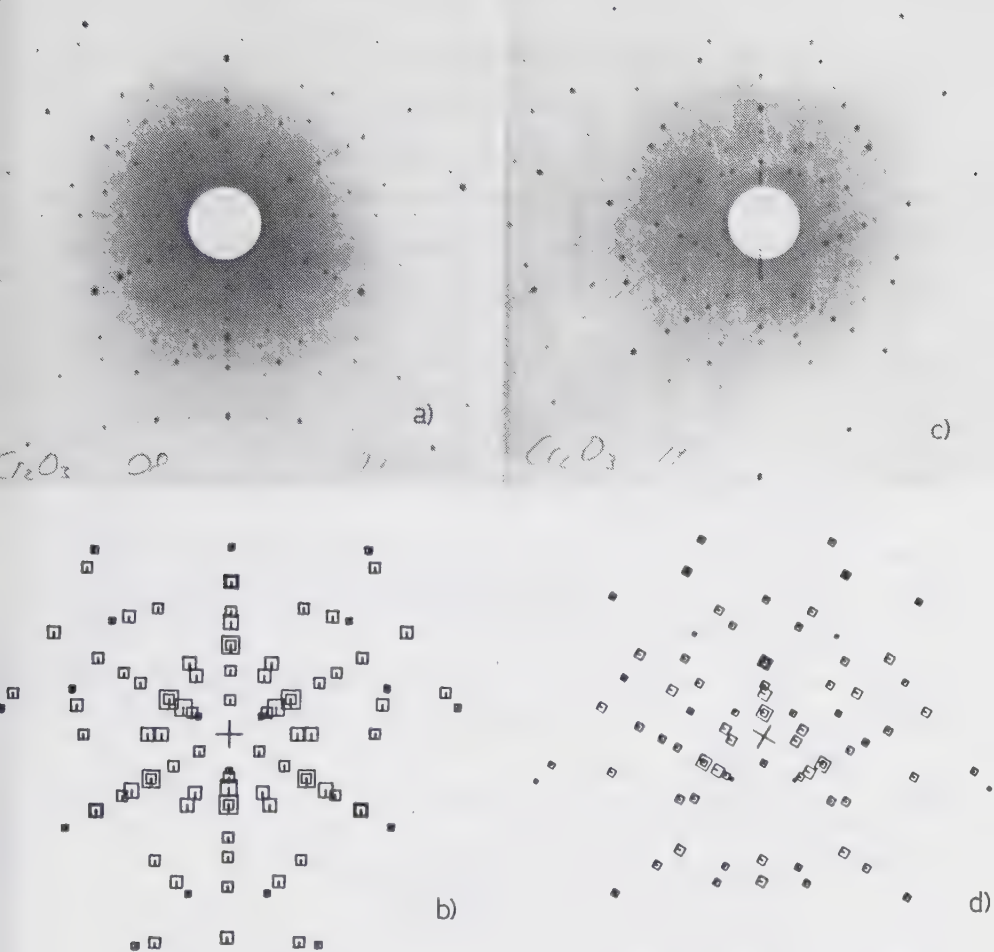
Untersuchung der polierten Deckfläche in polarisiertem Licht. Ein Muster von parallelen Streifen ist sichtbar, doch lassen sich die verschiedenen Orientierungen damit nicht festlegen.



Figur 2.5 Bereiche auf der rissigen Deckfläche des Cr_2O_3 -Kristalls: B ist gleich orientiert wie die gegenüberliegende Deckfläche, für A siehe Figur 2.6



Figur 2.6 Orientierung des kleineren Korns ($\underline{a'_1}, \underline{c'_1}$) bezüglich des Hauptkornes ($\underline{a_1}, \underline{c_1}$). Das Hauptkorn, zu dem Bereich B in Figur 2.5 gehört, hat einen Volumenanteil von 65% - 75%.



Figur 2.7 Laue-Aufnahmen auf der rissigen Deckfläche des Cr_2O_3 -Kristalls:
a) Strahl senkrecht auf Bereich B (siehe Figur 2.5)

b) Rechnung der Reflexe mit dem Strahl parallel zur c-Achse mit LAUE. Das Bild deckt sich mit a) Die Grösse der Quadrate ist proportional zur Intensität der Reflexe.

c) Strahl gleich wie in a), aber in den Bereich A (siehe Figur 2.5)

d) Rechnung der Reflexe mit einer Orientierung gemäss c' aus Figur 2.6.

Die fehlenden Punkte sind sehr hoch indiziert und daher nicht gerechnet.

2.4 Literatur

- ALL73 J.W. Allen, Phys. Rev. 7B, 4915 (1973)
- ALL74 J.W. Allen, Phys. Rev. 9B, 259 (1974)
- ART64 J.O. Artman, J.C. Murphy, Phys. Rev. A 135, 1622 (1964)
- ART65 J.O. Artman, J.C. Murphy, S. Foner, Phys. Rev. A 138, 912 (1965)
- BES67 P.J. Besser, A.H. Morrish, C.W. Searle, Phys. Rev. 153, 632 (1967)
- BOG72 A.A. Bogdanov, Fiz. Tverd. Tela 14, 3362 (1972) [Sov. Phys. Solid State 14, 2845 (1973)]
- BR053 B.N. Brockhouse, J. Chem. Phys. 21, 961 (1953)
- CHE74 G.K. Chepurnykh, Fiz. Tverd. Tela 16, 1540 (1974) [Sov. Phys. Solid State 16, 1001 (1974)]
- CHE75 G.K. Chepurnykh, Fiz. Tverd. Tela 17, 2141 (1975) [Sov. Phys. Solid State 17, 1411 (1976)]
- COR64 L.M. Corliss, J.M. Hastings, J. Phys. 25, 557 (1964)
- COR65 L.M. Corliss, J.M. Hastings, R. Nathans, G. Shirane, J. Appl. Phys. 36, 1099 (1965)
- COX63 D.E. Cox, W.J. Takei, G. Shirane, J. Phys. Chem. Solids 24, 405 (1963)
- DEN79 A.B. Denison, H. Graf, W. Kündig, P.F. Meier, Helv. Phys. Acta 52, 460 (1979)
- DZI57 I.E. Dzialoshinskii, J. Exptl. Theoret. Phys. (U.S.S.R.) 32, 1547 (1957) [Sov. Phys. JETP 5, 1259 (1957)]
- FLA72 P.J. Flanders, J. Appl. Phys. 43, 2430 (1972)
- GO060 J.B. Goodenough, Phys. Rev. 117, 1442 (1960)
- GO063 J.B. Goodenough, Magnetism and the Chemical Bond; New York, 1963
- HOE75 J. Hönigschmid, Feldinduzierte magnetische Phasenübergänge an Hämatit-(α -Fe₂O₃)-Einkristallen; Dissertation, Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1233, 1975
- HOE77 J. Hönigschmid, G. Will, J. Magn. Magn. Mat. 4, 220 (1977)
- HOL81 E. Holzschuh, C. Boekema, W. Kündig, K. Rüegg, B.D. Patterson, Hyperfine Interactions 8, 615 (1981)

- JAC71 I.S. Jacobs, R.A. Beyerlein, S. Foner, J.P. Remeika, *Int. J. Magn.* 1, 193 (1971)
- KAC70 J. Kaczér, *J. Appl. Phys.* 41, 1269 (1970)
- KOU58 O. Kouvo, Y. Vourelainen, *Amer. Mineral.* 43, 1098 (1958)
- MOR60 T. Moriya, *Phys. Rev.* 120, 91 (1960)
- NEW62 R.E. Newnham, Y.M. de Haan, *Z. Kristallogr.* 117, 235 (1962)
- NIG24 P. Niggli, *Lehrbuch der Mineralogie*; Berlin, 1924
- NIN78 R.C. Nininger, D. Schroeer, *J. Phys. Chem. Solids* 39, 137 (1978)
- SAM70 E.J. Samuelsen, M.T. Hutchings, G. Shirane, *Physica* 48, 13 (1970)
- SHU51 C.G. Shull, W.A. Strauser, E.O. Wollan, *Phys. Rev.* 83, 333 (1951)
- TOF76 B.C. Tofield, *J. Phys. (F)* 37, C6-539 (1976)
- VIN80.1 M.G. Vincent, K. Yvon, A. Grüttner, *Acta Cryst.* A36, 803 (1980)
- VIN80.2 M.G. Vincent, K. Yvon, J. Ashkenazi, *Acta Cryst.* A36, 808 (1980)
- WYC48 R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*; New York, 1948-
- FON62 S. Foner, S.-L. Hou, *J. Appl. Phys.* 33, 1289 (1962)

3. MESSUNGEN

Alle μ SR-Messungen an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wurden am SIN (Schweizerisches Institut für Nuklearforschung, Villigen, Schweiz) durchgeführt /GRA78, RUE79, RUE80, RUE81, BOE81/. Anfangs stand das Experimentierareal μ E2 zur Verfügung, das nach dem Myonenkanal I angeordnet ist. Später konnte auch das etwas besser geeignete Areal μ E4 nach dem Myonenkanal II verwendet werden; die Parameter für den Myonstrahl können dort unabhängiger von anderen Gruppen eingestellt werden und die Impulsbreite ist kleiner.

Die Messungen wurden sowohl an Pulver wie an Einkristallen durchgeführt. Für Experimente unter Zimmertemperatur wurden ein Stahlkryostat /MOE80, BAL79/ ($T_{\min} = 4$ K) und einer aus Styropor ($T_{\min} = 80$ K) mit einer kleineren Stopdichte eingesetzt. Für höhere Temperaturen standen zwei Öfen zur Verfügung mit Grenztemperaturen von etwa 800 K, resp. etwa 1100 K) /GRA80/. Mit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wurden etwa 200 Einzelexperimente mit einer Gesamtstatistik von rund 800 Mio. registrierten Myonen durchgeführt, mit Cr_2O_3 über 110 Einzelexperimente mit fast ebensovielen Myonen.

3.1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit)

3.1.1 Nullfeldmessungen und Messungen bei hohen Temperaturen

Frequenzen

Die Frequenzen der gemessenen μ SR-Signale als Funktion der Temperatur sind in Figur 3.1 dargestellt. Die Tatsache, dass ohne ein äusseres Magnetfeld überhaupt Signale beobachtet werden, erlaubt den Schluss, dass die Myonen lokalisiert sind (vergleiche Einleitung zu Kapitel 4).

Vier Temperaturbereiche können unterschieden werden:

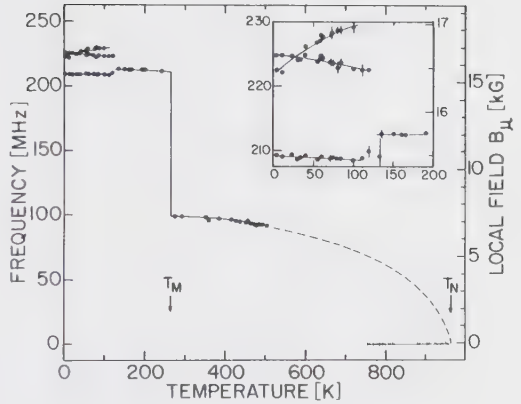
Figur 3.1

Frequenz der Signale in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und zugehörige lokale Felder als Funktion der Temperatur.

T_M : Morin-Temperatur (263 K)

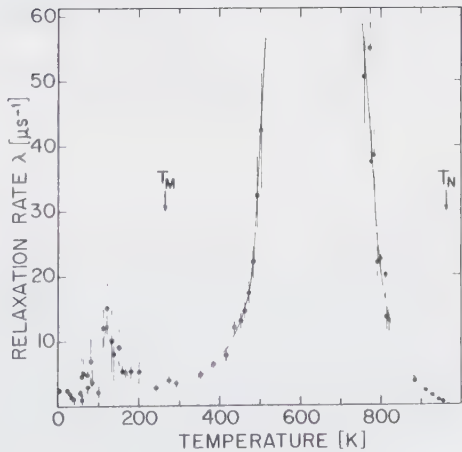
T_N : Néel-Temperatur (963 K)

Kreuze bei höheren Temperaturen deuten an, dass dort in einem äusseren Magnetfeld ebenfalls ein Signal beobachtet werden kann.



Figur 3.2

Relaxationsrate $\lambda(T)$ als Funktion der Temperatur. Die Werte oberhalb 700 K entsprechen der Relaxation des Signals, das in einem äusseren Magnetfeld beobachtet wird.

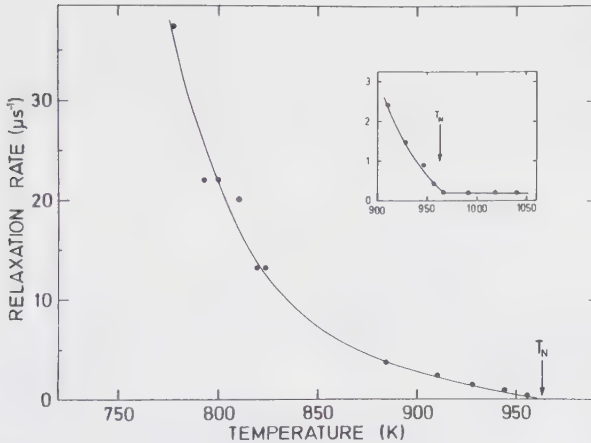


- 1) Bei Temperaturen unterhalb 110 K erscheinen drei Signale mit unterschiedlicher Temperaturabhängigkeit (siehe Bild innerhalb der Figur 3.1)
- 2) Ein zweites Gebiet mit 1 Signal erstreckt sich bis etwa 500 K. Beim Morinübergang ($T_M=263$ K) bewirkt die Richtungsänderung der Untergittermagnetisierungen einen Frequenzsprung um einen Faktor 2.15. Eine Koexistenz der zwei Spinstrukturen konnte nicht beobachtet werden. In den zwei Bereichen oberhalb und unterhalb T_M folgt die Frequenz dem Verlauf der Untergittermagnetisierungen. Bei Zimmertemperatur sehen die Hälfte der Myonen ein Feld von + 7 kG, die andere Hälfte von - 7 kG.
- 3) Bei 500 K verschwindet das Signal wegen einsetzender Diffusion der Myonen, wie in Kapitel 5 gezeigt wird.
- 4) Bewegen sich Myonen genügend schnell durch einen Antiferromagneten, so mitteln sie die lokalen Felder zu Null. Deshalb wurde bei höheren Temperaturen ein äusseres Magnetfeld angelegt, um diese Myonen sichtbar zu machen: Oberhalb 750 K konnte tatsächlich wieder ein μ SR-Signal beobachtet werden, dessen Frequenz der Larmorpräzession der Myonen im äusseren Feld entsprach. Dieser vierte Bereich mit einem verschwindenden lokalen Feld ist in Figur 3.1 mit Kreuzen bei 0 kG dargestellt.

Bei Zimmertemperatur wurde ebenfalls wie im vierten Gebiet durch das Anlegen eines äusseren Feldes nach Myonen mit einem verschwindenden lokalen Feld gesucht: Das Resultat war negativ.

Relaxationsraten

Die Relaxationsrate $\lambda(T)$ ist in Figur 3.2 aufgezeichnet. Das Maximum bei 110 K fällt mit der Aufspaltung der Signale bei der gleichen Temperatur zusammen, während der Anstieg der Rate bei Temperaturen gegen 500 K mit dem Verschwinden des Signals gekoppelt ist. Die Rückkehr eines μ SR-Signals in einem äusseren Magnetfeld äussert sich in einer drastischen Abnahme der Relaxationsrate. Einzelheiten dieses Verhaltens der Relaxationsraten über 750 K finden sich in Figur 3.3 : Die Rate sinkt kontinuierlich bis zu einem Minimum von $.2 \mu s^{-1}$ bei der Néel-Temperatur und bleibt bei höheren Temperaturen konstant. Die Position dieses Knicks in der Kurve ist ein Indiz für die ausreichende Genauigkeit der Temperaturmessung und für die korrekte Behandlung der Untergrundkorrektur.



Figur 3.3

Relaxationsrate $\lambda(T)$ des Signals in einem äusseren Magnetfeld bei höheren Temperaturen. Sie ist ein Mass für die Frequenzverteilung des im Mittel verschwindenden lokalen Feldes. Bei der Néel-Temperatur T_N nimmt die Relaxationsrate den konstanten Wert von $.2 \mu s^{-1}$ an.

Die Grenze für nachweisbare Relaxationsraten von etwa $50 \mu s^{-1}$ war hauptsächlich durch die verwendete Apparatur und die vorliegenden Frequenzen festgelegt.

Asymmetrien

Die Asymmetrie als Funktion der Temperatur ist nicht mit der gewünschten Präzision bestimmbar, da die Messungen auf viele einzelne Serien verteilt sind, deren Bedingungen nicht genügend vergleichbar sind. Bei Messungen im Kryostaten schwankt der Anteil der Myonen, die tatsächlich im Kristall gestoppt worden sind. Zudem war der antiferromagnetische Kristall verschieden orientiert, was auch einen Einfluss auf die Asymmetrie haben könnte. Nicht vergleichbar sind zudem die Messungen an den Pulver- und Einkristallproben.

Trotzdem ergibt sich relativ klar das folgende Bild: Unterhalb 110 K verteilt sich die Asymmetrie im Verhältnis 2:1:1 auf die untere, mittlere und obere Linie (siehe Figur 3.1). Die Summe der drei Asymmetrien beträgt $8 \pm 2\%$

bei einer "vollen Asymmetrie" von 18%. Als Referenz dient üblicherweise Kupfer, wo sämtliche Myonen im gleichen Feld präzedieren. Oberhalb 110 K ist die Asymmetrie ungefähr konstant; ihr Wert beträgt etwa 9%. Ueber 750 K entspricht die gemessene Asymmetrie etwa der vollen. Ein Sprung bei der Néel-Temperatur konnte nicht beobachtet werden.

3.1.2 Messungen in einem äusseren Magnetfeld

Um die Orientierung der lokalen Felder zu bestimmen, wurde bei verschiedenen Temperaturen unterhalb 300 K ein äusseres Magnetfeld angelegt. Das von den Myonen gemessene Feld B_μ ist

$$B_\mu(B_{\text{ext}}) = B_{\text{loc}} + B_{\text{ext}} \quad \text{oder} \quad B_\mu : \text{gemessenes Feld}$$

$$B_\mu = |B_\mu(B_{\text{ext}})| = \sqrt{|B_{\text{loc}}|^2 + |B_{\text{ext}}|^2 + 2 \cdot |B_{\text{loc}}| \cdot |B_{\text{ext}}| \cdot \cos \theta}$$

B_{loc} : "lokales Feld"

B_{ext} : äusseres Feld

θ : Winkel zwischen B_{loc} und B_{ext}

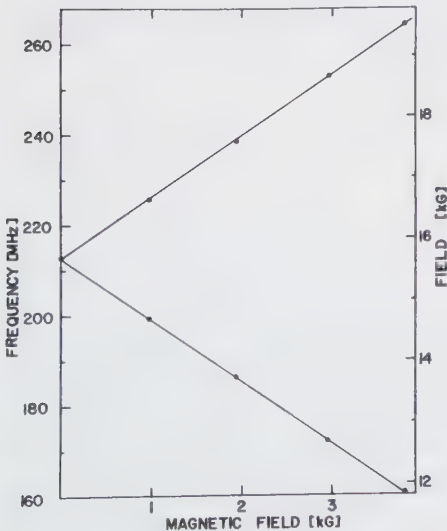
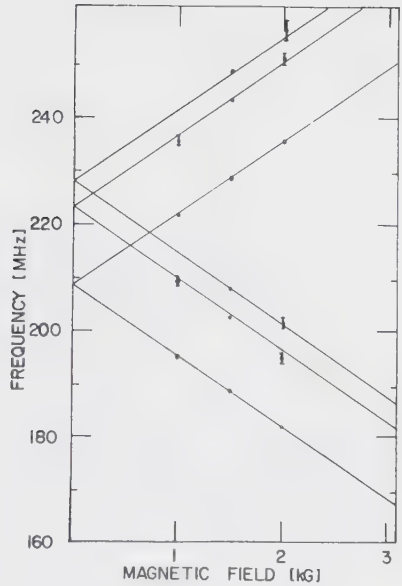
Feld parallel zur c-Achse

Bei 60 K (Figur 3.4) und bei 203 K (Figur 3.5) spalten die Linien jeweils linear auf mit einer Steigung von ± 13.55 MHz/kG. Die Winkel zwischen lokalem und äusserem Feld sind daher 0° und 180° , das heisst, das lokale Magnetfeld ist unterhalb der Morin-Temperatur parallel zur trigonalen c-Achse gerichtet.

Eine Messung bei Zimmertemperatur (also über der Morin-Temperatur) mit einem Feld von 1 kG parallel zur c-Achse ergab eine Frequenzverschiebung, die einem Winkel θ von $89.4(4)^\circ$ zwischen dem lokalem und dem äusseren Feld entspricht. Zieht man eine Unsicherheit in der Orientierung des Kristalls von $\pm 2^\circ$ in Betracht, folgt daraus, dass bei Zimmertemperatur das lokale Feld am Ort des Myons senkrecht zur c-Achse gerichtet ist, also parallel zur Basalebene.

Figur 3.4

Abhängigkeit der μ SR-Signale von einem äusseren Magnetfeld parallel zur c-Achse bei 60 K. Die gemessenen Punkte liegen auf Geraden mit Steigungen von ± 13.55 MHz/kG. Das äussere Feld wird also addiert oder subtrahiert. Das kann leicht mit der Existenz von magnetischen Domänen im Kristall erklärt werden.



Figur 3.5

Abhängigkeit der Frequenzen von einem äusseren Magnetfeld parallel zur c-Achse bei 203 K. Die Aufspaltung ist wie bei 60 K (Figur 3.4) linear mit einer Steigung von ± 13.55 MHz/kG.

Äusseres Magnetfeld senkrecht zur c-Achse

Um die Orientierung der lokalen Felder oberhalb der Morintemperatur innerhalb der Basalebene zu bestimmen, wurden bei Zimmertemperatur äussere Magnetfelder senkrecht zur c-Achse angelegt. Dabei wurde sowohl der Betrag wie der Winkel zur a-Achse variiert.

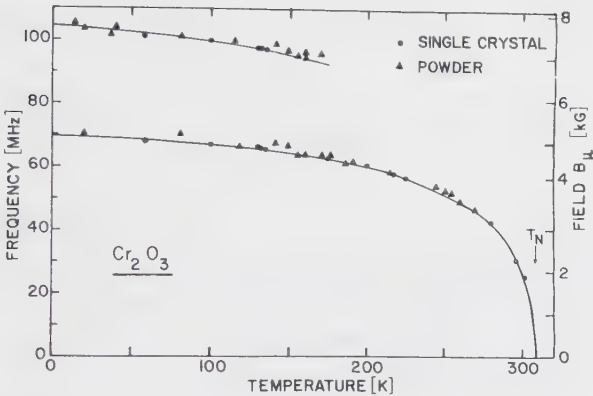
Bei kleinen Feldern konnte eine Aufspaltung der μ SR-Signale in mindestens drei Linien beobachtet werden. Die Winkel der zugehörigen lokalen Felder zeigen eine trigonale, eventuell eine hexagonale Symmetrie. Die Richtungen sind wahrscheinlich parallel zu den a-Achsen.

Bei grösseren Feldern wirkt sich die geringe Anisotropie der Untergittermagnetisierungen (siehe Abschnitt 2.2) offenbar schon derart aus, dass die lokalen Felder ihre Richtung senkrecht zum äusseren Feld einstellen. Jedenfalls müssen die gemessenen B_{μ} so interpretiert werden, unabhängig vom Winkel zwischen dem äusseren Feld und der kristallografischen a-Achse. Die Signale verschmieren dabei etwas. Dieser Effekt ist abhängig vom verwendeten Kristall. Eine analoge Abhängigkeit der Anisotropie in der Basalebene von der Probe ist auch von Bogdanov mit der Drehmoment-Methode [BOG72] beobachtet worden : Diese Anisotropie ist empfindlich auf die Reinheit des Kristalls und auf innere Spannungen. Das kritische Feld H_C für die Sättigung der Untergittermagnetisierung ist etwa 1 kG.

3.2 Cr_2O_3 (Eskolaite)

3.2.1 Nullfeldmessungen

Die Frequenzen der gemessenen μ SR-Signale als Funktion der Temperatur sind in Figur 3.6 dargestellt : Bei tiefen Temperaturen werden zwei Linien beobachtet, von denen die obere bei 150 K verschwindet. Innerhalb der Messgenauigkeit konnte hingegen bei der unteren Linie im Temperaturbereich um 150 K kein Frequenzsprung festgestellt werden. Beide Signale folgen ungefähr der Untergittermagnetisierung.

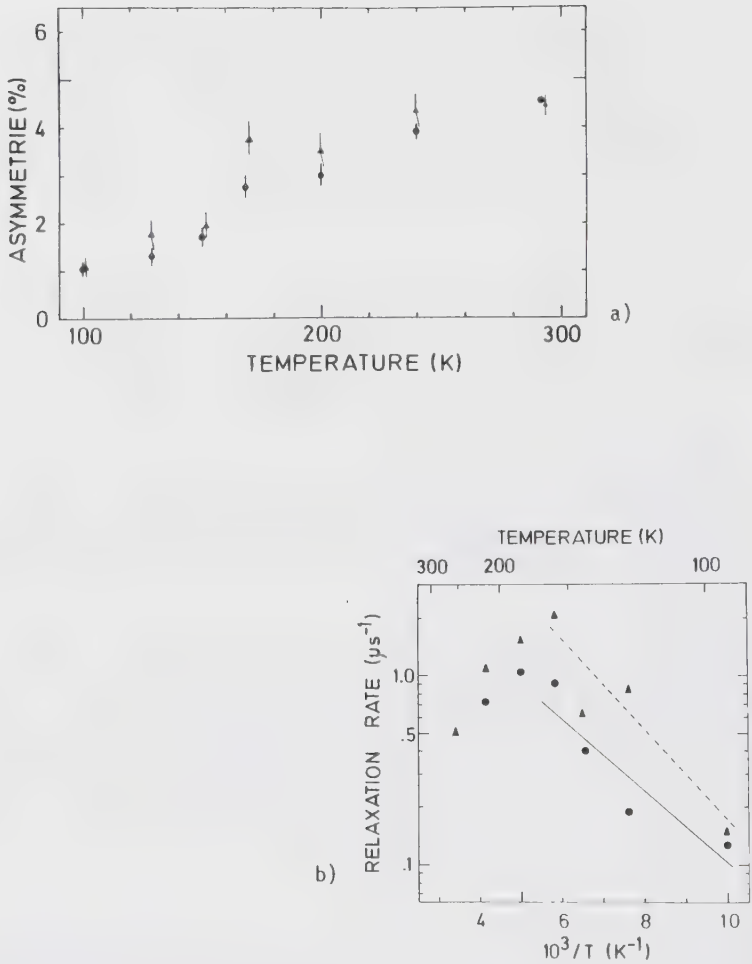


Figur 3.6

Frequenzen der μSR -Signale in Cr_2O_3 und die zugehörigen lokalen Felder als Funktion der Temperatur. T_N ist die Néel-Temperatur von 308 K. Die Werte aus Messungen an Pulver streuen mehr als die Einkristall-Daten.

Die Asymmetrie der zwei Linien schwankt zwischen 1.5 und 3% und die Relaxationsraten zwischen 1 und 6 μs^{-1} . Diese beiden Grössen waren innerhalb der verschiedenen Messserien nicht aussagekräftig reproduzierbar. Die Kleinheit des Kristalls spielt vor allem im Experimentierareal μE2 eine grosse Rolle wegen der geringen Stopdichte des Kristalls und der dadurch erschwerten Optimierung der Position im Myonstrahl. Ein unterschiedlicher Anteil der Myonen stoppte daher in der Kryostatenwand.

Bei Zimmertemperatur wurde mit einer Asymmetrie von 4% ein Anteil mit verschwindendem lokalem Feld beobachtet. Das Myon-Ensemble produziert also in Cr_2O_3 drei μSR -Signale. Mit Hilfe einer Vergleichsmessung an einem Kupferzylinder mit der gleichen Geometrie konnte dieser dritte Anteil auf 19.6(3)% der gestoppten Myonen festgelegt werden. Seine Temperaturabhängigkeit und das Relaxationsverhalten (Figur 3.7) lassen einen Zusammenhang mit dem Verschwinden der oberen Linie in Figur 3.6 bei 150 K vermuten: Der Anstieg der Asymmetrie (des Anteils) und das Maximum der Relaxationsrate fallen in jenen Temperaturbereich.



Figur 3.7 Anteil mit verschwindendem lokalem Feld in Cr_2O_3

- a) Asymmetrie des μSR -Signals als Funktion der Temperatur. Es wird in einem äusseren Magnetfeld gemessen (vergleiche Abschnitt 3.1.1). Der Anteil bei 100 K kann denjenigen Myonen zugeschrieben werden, die in der Kryostatenwand oder in der Halterung des Kristalls gestoppt worden sind. Die Kreise in der Figur beziehen sich auf einen Fit in einem langen Zeitintervall, die Dreiecke sind für ein kürzeres. Diese Abhängigkeit vom Zeitintervall zeigt, dass das Signal aus zwei Anteilen zusammengesetzt ist (Kristall und Kryostat mit Halterung)
- b) Relaxationsverhalten des Signals. Die eingezeichneten Linien entsprechen einem Arrhenius-Fit mit effektiven Anregungsenergien von 42 meV (gestrichelte Linie, kurzes Intervall), resp. 38 meV (langes Intervall).

3.2.2 Messungen in einem äusseren Magnetfeld

Wie in Hämatit wurden auch in Cr_2O_3 äussere Magnetfelder angelegt, um die Richtungen der lokalen Felder zu bestimmen.

Feld parallel zur c-Achse

Die Feldabhängigkeit der Frequenzen wurde bei 130 K (Figur 3.8) und bei 210 K (Figur 3.9) untersucht. Im Unterschied zum isostrukturellen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sind die lokalen Felder nicht parallel oder antiparallel zur c-Achse. Die obere Linie spaltet auf in drei Frequenzen, die Winkeln α von $+9^\circ$, $+1^\circ$ und -9° zwischen dem lokalen Feld und der Basalebene zugeordnet werden können. Die untere Linie spaltet sich ebenfalls auf in zwei Bänder mit den zugeordneten Winkeln $\alpha = \pm(24^\circ \pm 6^\circ)$. Beim Mittelwert von 24° ist dabei kein Unterschied festzustellen bei den zwei Temperaturen.

Bei einer Serie von Messungen bei 210 K wurde speziell darauf geachtet, die Myonen nur in jenem Teil des Kristalls zu stoppen, dessen c-Achse parallel zur Zylinderachse verläuft (Hauptkorn). Dabei konnten deutlich drei Winkel α zugeordnet werden: 28° , 18° und -23° . Wegen einer nachträglich festgestellten Fehlorientierung des Kristalls im Halter von etwa 3° sind diese Winkel verträglich mit einem realen $\alpha = \pm 24^\circ$.

Feld senkrecht zur c-Achse

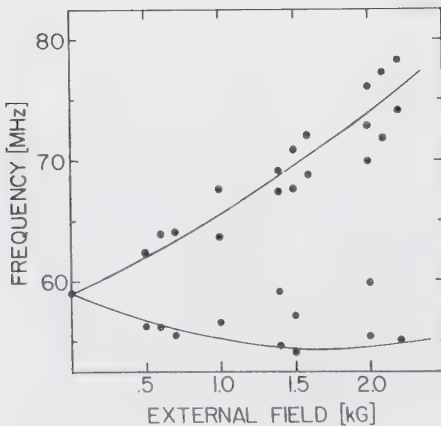
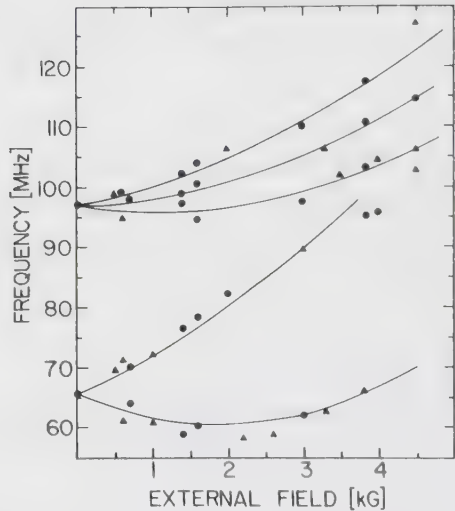
Zur Bestimmung der Azimutwinkel der lokalen Felder wurde bei 210 K die Abhängigkeit der Frequenzen von einem äusseren Magnetfeld B_{ext} senkrecht zur c-Achse untersucht (Figur 3.10). Der Winkel von B_{ext} zur a-Achse betrug 32° . Bei 130 K wurde eine Feldmessung mit der gleichen Orientierung und eine weitere mit einer Drehung des Kristalls um $23(1)^\circ$ durchgeführt. Trotz der kleinen Asymmetrie der μSR -Signale konnte eine Aufspaltung in sechs Linien nachgewiesen werden.

Aus diesen Messungen wurde der Winkel θ zwischen dem lokalen Feld und B_{ext} berechnet (Figur 3.11). Der gesuchte zugehörige Azimutwinkel ϕ ergibt sich aus der spärlich-trigonometrischen Beziehung

$$\cos\phi = \cos\theta/\cos\alpha,$$

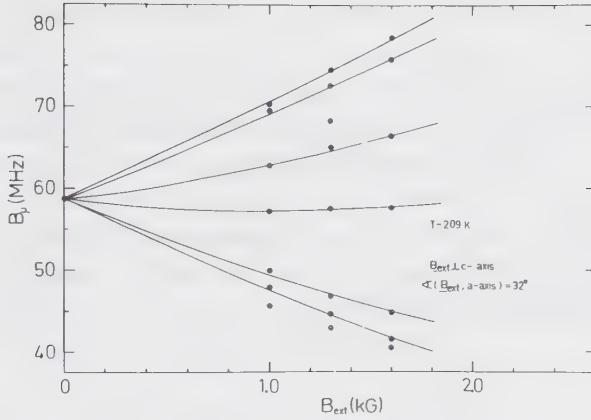
Figur 3.8

Abhängigkeiten der Frequenzen von einem parallel zur c-Achse angelegten äusseren Magnetfeld. Die Winkel θ zwischen dem lokalen Feld und B_{ext} ist 81° , 89° und 99° bei $-ext$ der oberen Linie und 67° , resp. 113° bei der unteren Linie. Die entsprechenden Winkel α zur Basalebene sind $+9^\circ$, $+1^\circ$, -9° und $+23^\circ$, -23° . Temperatur: 130 K.



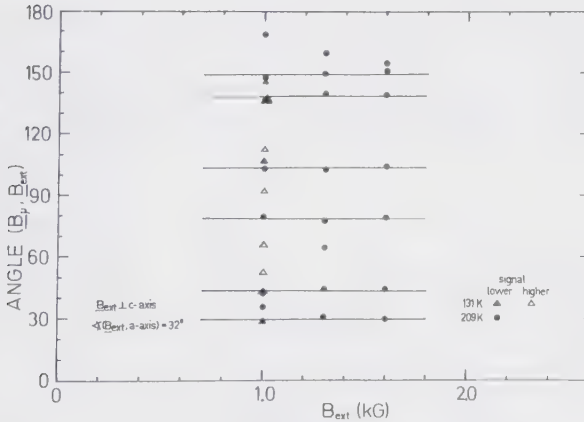
Figur 3.9

Abhängigkeit des Signals in Cr_2O_3 von einem parallel zur c-Achse angelegten äusseren Magnetfeld bei 210 K. Die eingezeichneten Linien entsprechen Winkeln θ von 67° und 113° , resp. Winkeln α von $\pm 23^\circ$. Orientierungsfehler und die Kornstruktur des Kristalls verursachen die Streuung der Punkte um die Linien.



Figur 3.10

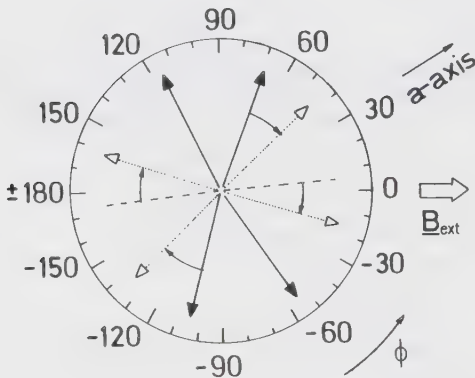
Abhängigkeit der μ SR-Signale von einem äusseren Magnetfeld senkrecht zur c-Achse, das heisst in der Basalebene. Der Winkel zwischen dem äusseren Feld und der a-Achse beträgt 32° . Die Temperatur ist 210 K.



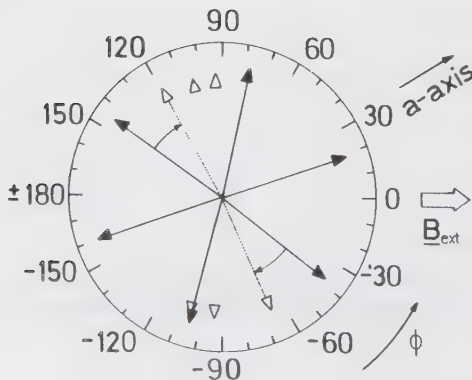
Figur 3.11

Winkel θ zwischen dem äusseren Feld und den lokalen Feldern aus Messungen bei verschiedenen äusseren Magnetfeldern und Temperaturen.

wobei α den Winkel zwischen dem lokalen Feld und der Basalebene bezeichnet (siehe oben). Für α wurden die Werte von $\pm 9^\circ$ für die obere Linie und von $\pm 23^\circ$ für die untere Linie verwendet. Die auf diese Weise bestimmten Azimutwinkel ϕ sind in Figur 3.12 in einem Winkeldiagramm dargestellt. Dabei fällt auf, dass wie in einem Antiferromagneten erwartet wird, zu jedem lokalen Feld $\underline{B}_{loc}$ auch ein weiteres mit der entgegengesetzten Richtung $-\underline{B}_{loc}$ existiert. Sehr deutlich ist auch die dreizählige Symmetrie der c-Achse reproduziert. Wenn man eine Fehlorientierung der a-Achse des Kristalls im Experiment um etwa 5° annimmt, so stimmt auch die Zweizähligkeit der a-Achse.



a)



b)

Figur 3.12

Azimutwinkel ϕ der lokalen Felder $\underline{B}_{loc}$:

a) bezieht sich auf die obere Linie und ist berechnet unter der Annahme von $|\alpha| = 9^\circ$

b) gehört zur unteren Linie mit $|\alpha| = 23^\circ$.

Die gefüllten Dreiecke gehören zur Anordnung mit der eingezeichneten a-Achse, die leeren zur Anordnung mit Drehung des Kristalls um $23(1)^\circ$. Die Linien zum Zentrum verdeutlichen die postulierten Richtungen der lokalen Felder $\underline{B}_{loc}$.

3.3 Vergleich

Ein Vergleich der Messungen in den kristallografisch isostrukturellen Hämatit und Eskolait zeigt bei beiden Substanzen lokalisierte Myonen und Frequenzübergänge bei Temperaturen zwischen 100 und 150 K : In $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ geschieht bei 110 K ein Uebergang von drei zu einer Linie, während in Cr_2O_3 bei 150 K ein Signal verschwindet, die Amplitude einer anderen anwächst (Figur 3.7) und eine dritte von 4 K bis zur Néel-Temperatur beobachtet werden kann. Diese Effekte können nicht auf kristallografische oder magnetische Änderungen der Kristalle zurückgeführt werden.

Eine schnelle globale Diffusion von Myonen durch jeden antiferromagnetischen Kristall führt zum Verschwinden des Signals. Dies ist in Hämatit erst bei den für Myonen aussergewöhnlich hohen Temperaturen von über 500 K gefunden worden. Das Verschwinden der oberen Linie in Eskolait bei 150 K kann wegen der verbleibenden unteren Linie nicht mit einer solchen globalen Diffusion erklärt werden.

Die μSR -Signale in den beiden Kristallen unterscheiden sich wesentlich. In Eskolait sind sie erheblich schwächer: sowohl die Asymmetrie ist kleiner wie die Relaxationsrate höher. Zudem sind die lokalen Felder am Myonort wegen der verschiedenen Spinstrukturen anders orientiert.

3.4 Literatur

- BAL79 G. Balzer, Relaxation von Myonium in Germanium; Laborbericht 5/1979, Universität Konstanz - Fachbereich Physik, Konstanz 1979 (unveröffentlicht)
- BOE81 C. Boekema, K. Rüegg, W.P. Hofmann, Hyperfine Interactions 8, 609 (1981)
- BOG72 A.A. Bogdanov, Fiz. Tverd. Tela 14, 3362 (1972)
[Sov. Phys. Solid State 14, 2845 (1973)]
- GRA78 H. Graf, W. Hofmann, W. Kündig, P.F. Meier, B.D. Patterson, A. Rodriguez, Solid State Commun. 25, 1079 (1978)
- GRA80 H. Graf, μ SR-Untersuchungen an den ferromagnetischen Materialien Kobalt, Gadolinium, α -Eisen und Nickel; Dissertation, Zürich, 1980
- MOE80 A. Möslang, Myon-Spin-Rotation an elektronenbestrahltem Eisen; Laborbericht 2/80, Universität Konstanz - Fachbereich Physik, Konstanz, 1980 (unveröffentlicht)
- RUE79 K. Rüegg, W. Hofmann, W. Kündig, P.F. Meier, Hyperfine Interactions 6, 99 (1979)
- RUE80 K. Rüegg, C. Boekema, A. Dension, W. Hofmann, W. Kündig, J. Magn. Magn. Mat. 15-18, 669 (1980)
- RUE81 K.J. Rüegg, C. Boekema, W. Kündig, P.F. Meier, B.D. Patterson, Hyperfine Interactions 8, 547 (1981)

4. INTERPRETATION DER LOKALEN FELDER

In diesem Kapitel soll versucht werden, aus den gemessenen lokalen Feldern in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und Cr_2O_3 Schlüsse zu ziehen auf den Ort und die lokale Umgebung des Myons. Der erste Abschnitt stellt die verwendete Theorie für die Zusammensetzung des lokalen Feldes am Myonort vor. Die zwei folgenden Abschnitte zeigen die Ergebnisse von zwei sich ergänzenden Strategien zur Bestimmung des Myonortes. In 4.2 werden auf Grund von Symmetrieüberlegungen und von Potentialrechnungen Hypothesen über den Ort aufgestellt; diese werden daraufhin überprüft, ob die berechneten Felder an diesen Orten mit den Messungen in Uebereinstimmung gebracht werden können. Die Alternative in 4.3 besteht darin, dass eine Einheitszelle unvoreingenommen und systematisch nach Orten untersucht wird, welche die Messungen gemäss den Bedingungen aus 4.1 erklären.

Bei den folgenden Betrachtungen werden drei Voraussetzungen gemacht. Zuerst wird angenommen, dass nicht Myonium gebildet wird. Isotropes Myonium mit einer grossen Hyperfeinkonstante wurde durch Messungen an Pulver in kleinen und grossen äusseren Magnetfeldern gesucht; das Resultat war negativ. Auch können die feldabhängigen Messungen nicht mit einem bisher bekannten Modell für ein isotropes oder anisotropes Myonium beschrieben werden. Die Tatsache einer Steigung der Linien $\nu_\mu(B_{\text{ext}})$ von 13.55 MHz/kg in Hämatit unterhalb der Morin-Temperatur ist ein Indiz für ein "freies Myon". Bei einem Myonium im Paschen-Back-Gebiet (Siehe Abschnitt 1.2) würden zudem mindestens zwei Uebergangsfrequenzen erwartet. Zweitens wird vorausgesetzt, dass das Myon zumindest bei tiefen Temperaturen lokalisiert ist. Die gegenteilige Annahme einer freien Diffusion des Myons in einem Antiferromagneten würde zu einer Zerstörung des Signales führen, das heisst zu einer Mittelung zum Feld Null. In Cr_2O_3 wird aber bis zur Néel-Temperatur ein μSR -Signal beobachtet und in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bis zu 500 K.

Allenfalls verträglich mit einer Nicht-Lokalisierung des Myons wäre eine Diffusion parallel zu einem ferromagnetischen Untergitter, in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ entlang der (0001) - Ebene und in Cr_2O_3 parallel {01 $\bar{1}$ 2}. Dies widerspricht allerdings der dritten Annahme:

Das Myon soll sich in beiden Substanzen ähnlich verhalten. Dies erscheint plausibel, weil die Gitterstrukturen übereinstimmen und sich die Gitterkonstanten nur um 2% unterscheiden.

4.1 Theorie für das lokale Feld am Myonort

Die Wechselwirkung des Myonspins mit einem Feld B wird beschrieben durch

$$\mathcal{H} = g_{\mu} \mu_B I_{\mu}^z B_{\mu}(x_{\mu})$$

Das mit Myonen messbare Feld $B_{\mu}(x_{\mu})$, oder kürzer B_{μ} , setzt sich in magnetischen Substanzen folgendermassen zusammen:

$$B_{\mu} = B_{\text{ext}} + B_{\text{dip}} + B_{\text{dem}}(M, \text{Probengeometrie}) + B_{\text{hf}}$$

B_{ext} : äusseres Magnetfeld

B_{dip} : Dipolfeld als Summe über alle als Punktdipole betrachteten magnetischen Atome.¹

B_{dem} : Demagnetisierungsfeld

M : Magnetisierung der Probe

B_{hf} : Hyperfein field oder Kontaktfeld

¹ In Ferromagneten wird B_{dip} berechnet als $B_{\text{dip}} = B_L + B'_{\text{dip}}$

B'_{dip} : Dipolsumme innerhalb einer begrenzten Lorentzkugel

B_L : Lorentzfeld aus der Magnetisierung der Probe ausserhalb der Kugel

Auf diese Weise können die Konvergenzprobleme umgangen werden

In Antiferromagneten wird die Dipolsumme B_{dip} als direkte Summe in einer Kugel von beschränktem Radius (typisch $r \leq 12 \text{ \AA}$), ausser bei helixförmiger Spinstruktur, wo die Ewald-Methode angewendet werden muss /MEI78, HOF78/, gerechnet. Das Demagnetisierungsfeld B_{dem} verschwindet für Antiferromagneten. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hat zwar oberhalb der Morin-Temperatur wegen der schwachen Verkantung der Eisenspins eine nicht-verschwindende Magnetisierung; sie ist jedoch so klein (siehe Abschnitt 2.2), dass sie hier, wie bei den Berechnungen der Dipolfelder vernachlässigt werden kann.

Das Hyperfeinfeld B_{hf} ist bei magnetischen Metallen durch die Spindichte des Elektronengases am Myonort gegeben, wobei berücksichtigt werden muss, dass diese Dichte durch das Myon selbst wieder beeinflusst wird /MEI81, EST81, JEP80, KEL81, HINT81/. In Isolatoren ist es möglich, dass die Spindichten der magnetischen Ionen am Myonort einen direkten Beitrag zum Hyperfeinfeld liefern. Indirekte Beiträge entstehen durch Superaustausch vor allem über Sauerstoffionen.

Im folgenden wird angenommen, dass für Hämatit und Eskolait die direkten Beiträge vernachlässigbar sind. Zur Behandlung des indirekten Beitrages wird der Formalismus des Kovalenzfeldes und des Kovalenzeffektes verwendet /TOF75, TOF76, BOE79, MOS76, MOS75/. Unter Kovalenzeffekt versteht man den unvollständigen Elektronentransfer vom Kation zum Anion und den Overlap eines Orbitals des Anions mit einem Orbital eines dritten Atoms. In vielen Oxyden ist die Bindung des Kations mit dem Sauerstoff nicht rein ionisch, was in magnetischen Substanzen zu einer Spinpolarisierung von p-Orbitalen der Sauerstoffionen führt und den schon erwähnten Superaustausch bewirkt.

Diese Situation lässt sich in einem MO-Modell in LCAO-Näherung beschreiben /TOF75/, wobei ein 1s-Orbital des Myons eingeführt wird (Figur 4.1 für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Qualitativ führt dieses Modell zu einer Aussage über die Abhängigkeit des Kovalenzfeldes B_{cov} vom Winkel θ zwischen Kation, Sauerstoff und Myon :

$$B_{\text{cov}} \sim 1 + (A_{\sigma}^2 / A_{\pi}^2 - 1) \cdot \cos^2 \theta$$

A_{σ}^2 : Polarisation vom p_z -Orbital des O^{2-}
 A_{π}^2 : Polarisation vom p_x -Orbital des O^{2-}

Diese $\cos^2 \theta$ - Abhängigkeit ist in den Orthoferriiten experimentell nachgewiesen /BOE72, SAW76/. Die Richtung des Kovalenzfeldes ist parallel zum magnetischen Moment des Kations orientiert. In $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ändert B_{cov} seinen Betrag beim Morinübergang nicht im Gegensatz zum Dipolbeitrag.

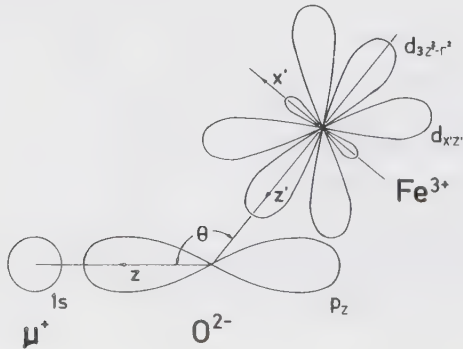
Somit kann das lokale Feld geschrieben werden als

$$\underline{B}_{\mu} = \underline{B}_{\text{ext}} + \underline{B}_{\text{dip}} + \underline{B}_{\text{cov}},$$

wobei die Einschränkung gilt, dass

$$\underline{B}_{\text{cov}} // \underline{\mu}_{\text{kation}}.$$

Für das Verhältnis von A_{σ} zu A_{π} fand Boekema /BOE72/ für eine vergleichbare Situation in den Orthoferriiten $A_{\sigma}^2 = 5.3 A_{\pi}^2$. Da in Cr_2O_3 die e_g -Orbitale nicht besetzt sind, wird dort $A_{\sigma} = 0$. Somit wird in Eskolait ein kleinerer kovalenter Beitrag B_{cov} erwartet als in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, insbesondere ist die Winkelabhängigkeit weniger ausgeprägt.



Figur 4.1

Atom-Orbitale, die in das Molekül-Orbital zur Erklärung des Kovalenzeffektes eingehen. Die Orbitale sind nicht massstäblich. θ ist der Winkel zwischen den Richtungen Myon-Sauerstoff und Sauerstoff-Eisen. Für Cr_2O_3 ist das Modell analog, die $d_{3z^2-r^2}$ -sind jedoch nicht besetzt.

4.2 Symmetrien und Potentialrechnungen als Ausgangspunkte

Um die Uebersicht über die in den Abschnitten 4.2 und 4.3 diskutierten möglichen Aufenthaltsorte des Myons zu erleichtern, sei die zusammenfassende Tabelle 4.1 vorangestellt. Die eindeutige Beschreibung der Plätze soll gewährleistet werden durch die Angabe der Koordinaten basierend auf dem Koordinatensystem und der Parametrisierung des Kristalls nach Artman und Murphy /ART64/. Für eine Klasse von äquivalenten Punkten, zum Beispiel der sechs sogenannten "Rodriguez-Punkte", wird nur ein Vertreter angegeben. Die übrigen Punkte können durch die Symmetrieeoperationen des Kristalls (Spiegelung am Inversionszentrum, trigonale c-Achse) konstruiert werden. Ein qualitativer Vergleich der erwähnten Potentialrechnungen findet sich in Tabelle 4.2.

postulierter Myonort	Koordinaten (x,y,z) in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in Cr_2O_3		Bemerkungen
			Richtung der c-Achse : (0,0,1) Richtung der a-Achse : (1,0,0)
Inversionszentrum	(0,0,3.437) (0,0,10.312)	(0,0,3.400) (0,0,10.199)	
Rodriguezpunkte (6) R_1	(.410,1.050,3.060)		Potentialmodell von A. Rodriguez. Suchbereich : um Inversionszentrum
R_1'	(-.234,1.097,3.317)	(-.123,.961,3.350)	gleiches Modell. Suchbereich: ganzer Kristall
R_1''	(-.077,1.083,3.381)		berechnet mit HADES von W.C. Mackrodt
Balmerpunkte (3)	(1.501,-.407,3.788)	(1.454,-.427,3.764)	lineare Wasserstoffbrücken H in $\text{Co}^{+2}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Batespunkte b^+ a^- a^-	(-1.262,.721,2.292) (-.245,1.599,2.516) (-1.010,2.041,2.067)	(-1.221,.745,2.267) (-.215,1.549,2.491) (-1.031,2.020,2.042)	Rechnung für H^+ in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
B'	(-.726,1.650,2.302)	(-.739,1.586,2.264)	Modell von A. Rodriguez
B'' A''	(-.934,1.289,2.292) (-.584,1.895,2.292)		berechnet mit HADES

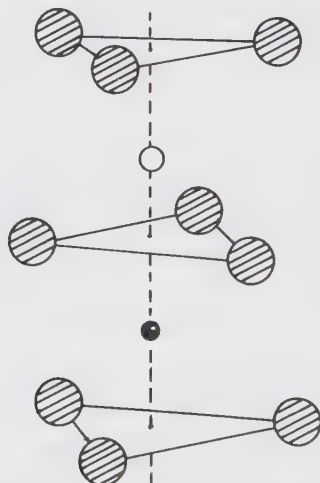
Tabelle 4.1 Uebersicht über postulierte Myonorte. Koordinatensystem nach /ART64/

Potentialmodell	postulierte Myonorte	Bemerkungen
von A. Rodriguez	R_j, R'_j, B'	Gitter relaxiert. R_j berechnet von A. Rodriguez die anderen von mir
von J.B. Bates HADES	b, a^+, a^- R''_j, A'', B''	mit Sauerstoff-Polarisierung mit Gitterrelaxation und Polarisierung von Sauerstoff und Kation

Tabelle 4.2

Qualitativer Vergleich der in Tabelle 4.1 erwähnten Potentialmodelle

4.2.1 Inversionszentrum



Figur 4.2

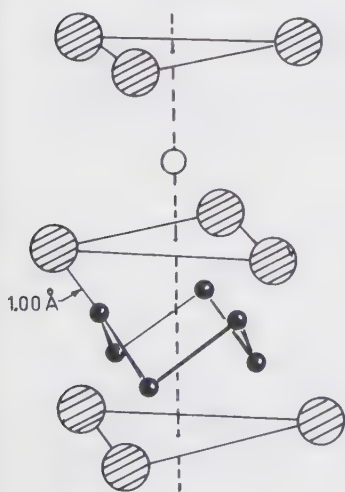
Position des Myons (gefüllte Kugel) am Inversionszentrum zwischen zwei Sauerstoffdreiecken auf der trigonalen c-Achse im Zentrum eines Sauerstoff-Oktaeders. Die leere Kugel bezeichnet ein Kation.

Die ersten temperaturabhängigen Messungen der μ SR-Frequenzen in α -Fe₂O₃ zeigten bei der Morin-Temperatur ($T_M = 263$ K) einen Sprung um einen Faktor von etwa zwei (genau: 2.15) nach unten. Daraus wurde geschlossen, dass der Hauptanteil am lokalen Feld dipolaren Ursprungs sei. Eine Messung mit einem äusseren Feld parallel zur c-Achse ergab eine Aufspaltung der Frequenzen um exakt $2 \cdot \nu_{\text{ext}}$ (Abschnitt 3.1.2). Deshalb wurde als Ort des Myons ein hoch-

symmetrischer Punkt gesucht - damals waren in anderen Substanzen vor allem tetraedrische und oktaedrische Zwischengitterplätze postuliert worden - an dem das Dipolfeld parallel zur c-Achse gerichtet ist und beim Morinübergang halbiert wird. Als einziger derartiger Platz kam das Inversionszentrum in Frage, ein oktaedrisch von Sauerstoffionen umgebener Zwischengitterplatz mit genügend "Raum" für ein Myon (Figur 4.2).

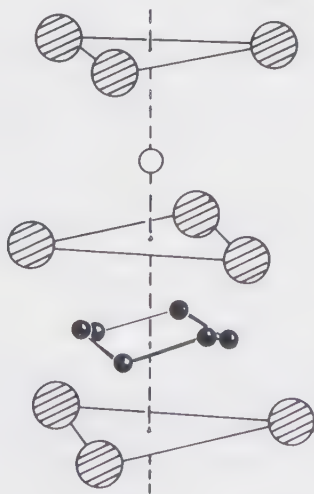
Dipolfeldrechnungen für diesen Platz und $T < T_M$ ergaben jedoch 32 kG statt der gemessenen 15.5 kG. Zudem konnte im isostrukturellen Cr_2O_3 ebenfalls ein Signal beobachtet werden, obwohl in diesem Kristall wegen der abweichenden Spinstruktur das Dipolfeld am Inversionszentrum Null sein muss. Deshalb musste die Hypothese, dass das Myon an diesem Platz lokalisiert ist, fallengelassen werden.

4.2.2 Rodriguezpunkte



Figur 4.3

Rodriguezpunkte R_1 bis R_6 nach Potentialrechnungen von A. Rodriguez. Der Abstand zum nächsten Sauerstoffion beträgt 1 Å.



Figur 4.4

Rodriguezpunkte unter Berücksichtigung des Effektes des kleinen Polaron. Die Positionen sind etwas näher zur Mittelebene und zur trigonalen c-Achse.

Zur weiteren Abklärung dieses Problems führte A. Rodriguez vom Institut für Theoretische Physik an der ETH Zürich Potentialrechnungen für ein Myon in dieser Struktur durch /ROD77, GRA78/. In einer ersten Phase wurde das Gitter als starr betrachtet. Für die Wechselwirkung Myon-Sauerstoff wurde eine Doppel-Potential - Funktion angenommen und für Myon-Eisen das reine Coulombpotential verwendet :

$$\begin{aligned} \mu^+ - \text{Fe}_i^{3+} : eU_{1i} &= \frac{3 \cdot e^2}{r_{\mu i}} \\ \mu^+ - \text{O}^{2-} : eU_{2j} &= \frac{-2 \cdot e^2}{\epsilon \cdot r_{\mu j}} + \frac{\alpha \cdot R^\beta}{r_{\mu j}^\beta} \end{aligned}$$

R : Abstand Myon-Sauerstoff am Minimum

$r_{\mu i}$: Abstand Myon-Eisen(i)

$r_{\mu j}$: Abstand Myon-Sauerstoff(j)

ϵ, α, β : semiempirische Parameter

Das gesamte Potential U ist $U = \sum_i U_{1i} + \sum_j U_{2j} = U_1 + U_2$.

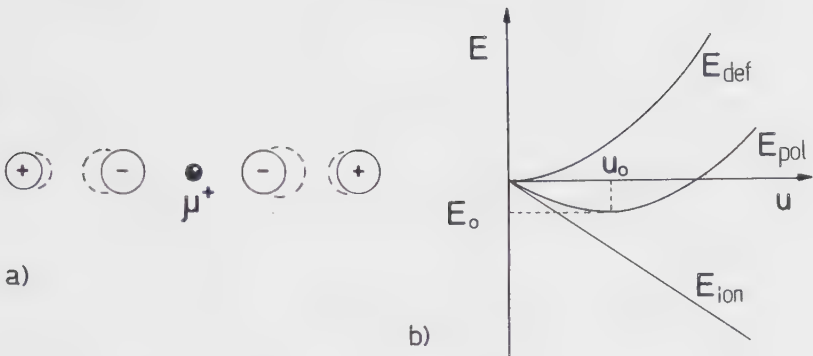
Der Nullpunkt $U=0$ entspricht dem ungestörten Kristall ($r_{\mu i} = r_{\mu j} = \infty$).

Die semiempirischen Parameter wurden aus den Gleichgewichtsbedingungen für ein OH^+ -Molekel abgeleitet :

$$\begin{aligned} U_{1i_0}(R) &= -A = -4.4 \text{ eV/Molekel} \\ \partial U_{1i_0}(R) / \partial x &= 0 \\ \partial^2 U_{1i_0}(R) / \partial x^2 &= m \cdot \omega^2 & \text{mit } \omega = 5.77 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \\ R &= 1.029 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Die Minimalisierung des Potentials durch die Variation der Myonkoordinaten in der Nähe des Inversionszentrums ergab sechs Minima (siehe Figur 4.3), je $1.125 \text{ \AA}$ von der c-Achse entfernt. Ihre Anordnung entspricht der Symmetrie des Kristalls.

Um den Einfluss des Myons auf das Gitter einzubeziehen, wurde später der "kleine Polaroneffekt" /HEL76, LEI78/ berücksichtigt (Figur 4.5). Als Modell



Figur 4.5

Kleiner Polaroneffekt : Gitterrelaxation des Ionenkristalls wegen einer geladenen "Verunreinigung".

a) lineares Modell

b) schematische Darstellung der Deformationsenergie E_{def} , Ionischer Energie E_{ion} und Polaronenergie E_{pol} als Funktion eines Deformationsparameters u . Das Gleichgewicht u_0 wird bei der Deformation u_0 und der verminderten Energie E_0 eingenommen

wurde hier der harmonische Oszillator in einem äusseren Feld verwendet :

Durch die Verschiebung der Ionen nimmt das elektrische Potential ab, während die Energie zwischen den Ionen selbst zunimmt.

$$V(x) = V(x_1', x_2', \dots) + E_{\text{Ion-Ion}}(x_1, x_2, \dots)$$

$$x_i' = x_i + \Delta x_i \quad \text{ist die neue Lage eines Ions}$$

In erster Näherung gilt

$$E_{\text{Ion-Ion}} = 1/2 \cdot k(\Delta x_i)^2 \quad \text{oder} \quad M \cdot \ddot{x} = -k \cdot x$$

Durch die Anwesenheit einer äusseren Kraft verschiebt sich der Nullpunkt :

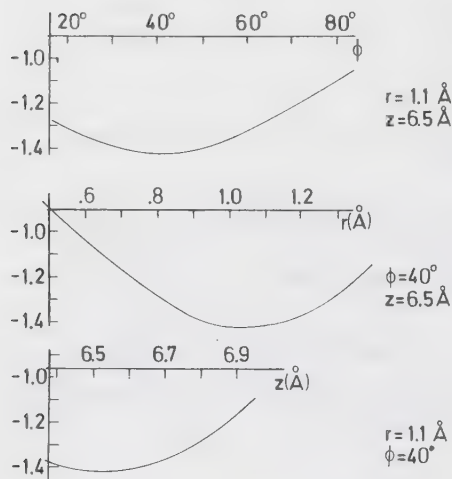
$$M \cdot \ddot{x} = -k \cdot x + F \quad \text{oder} \quad \ddot{x} + k/M \cdot (x - F/k) = 0$$

Die Verschiebung beträgt $\Delta x = F/k$

Die Lage der Rodriguezpunkte verschieben sich im relaxierten Gitter also etwas. Ihre Anordnung ist aus Figur 4.4 ersichtlich, die entsprechenden Potentialkurven finden sich in Figur 4.6. Die Potentialbarriere zwischen zwei benachbarten Minima beträgt nur etwa 100 meV, sodass angenommen wurde, dass das Myon ab

etwa 80 bis 120 K zwischen den sechs Minima zu hüpfen oder tunneln beginnt.

Doch auch mit diesem Potential konnten die gemessenen Felder mit den berechneten Dipolsummen nicht erklärt werden. Ausserdem ist auch die Aufspaltung der Linien in Hämatit unterhalb 110 K nicht erklärbar, weil der Betrag der Dipolfelder an allen sechs Punkten gleich ist und nur eine einzige Frequenz erwartet würde. Eine Mittelung der Felder würde zu einem Sprung um etwa .4 kG führen.

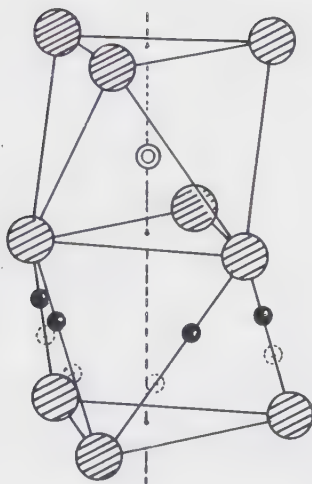


Figur 4.6

Potentialkurven um ein Minimum in Funktion der Zylinderkoordinaten ϕ , Radius r und z . Der Nullpunkt des Koordinatensystems ist hier ein Inversionszentrum.

4.2.3 Balmerpunkte

Angeregt durch eine ENDOR-Messung an Kobalt-dotiertem Korund ($\text{Co}^{2+}, \text{H}^+$): $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit Protonen als Ladungskompensatoren /SCHW76, GAE72, GAE73, BLU73, BAL80/ wurde die Möglichkeit einer wasserstoffbrücken-ähnlichen Lokalisierung der Myonen erwogen (Figur 4.7). Bestärkt wurde diese Vermutung durch den Vergleich der Kristallstrukturen von Hämatit und Eskolait mit $\text{FeO}(\text{OH})$, das ebenfalls aus FeO_6^{9-} -Oktaedern aufgebaut ist /EWI35/. Dort bilden die Oktaeder durch Wasserstoffbrücken verbundene Schichten.



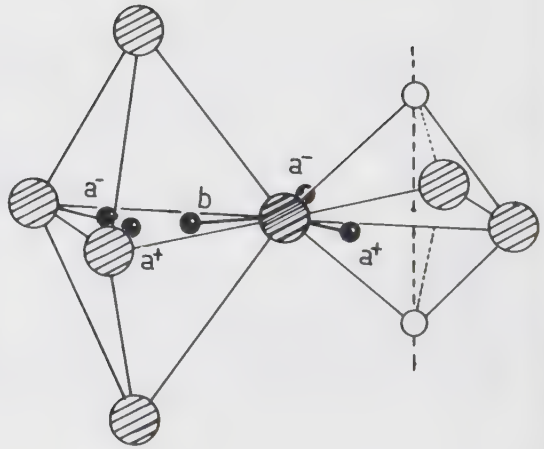
Figur 4.7

Balmerpunkte auf der linearen Verbindung zwischen Sauerstoffionen verschiedener Ebenen um ein Inversionszentrum in Al_2O_3 . Oberhalb des mittleren Sauerstoffdreiecks befindet sich ein Kobaltion von der Dotierung des Kristalls gemäss/BAL80/.

Überschreitet der Sauerstoff-Sauerstoff - Abstand in einer solchen "Myoxylbrücke" eine gewisse Grenze, so entsteht für das Myon ein Doppelpotential /SOM62/. Bei tiefen Temperaturen hätte dann das Myon zwei verschiedene Lokalisierungen $0:\mu:0$ und $0:\bar{\mu}:0$, während bei höheren Temperaturen das Myon die beiden Plätze ausmittelt. Analoge Effekte mit Linienaufspaltung sind aus der NMR bekannt /BLI71, siehe auch BLI76, BRI76/.

Unter Berücksichtigung der Winkelabhängigkeit des Kovalenzeffektes (Abschnitt 4.1) wurde versucht, die gemessenen lokalen Felder und ihre Abhängigkeit von äusseren Magnetfeldern mit kollinearen Myoxylbrücken zu erklären. Die Doppelpotentiale hätten die Linienaufspaltungen qualitativ erklären können. Die Ergebnisse waren jedoch nicht befriedigend.

4.2.4 Batespunkte



Figur 4.8

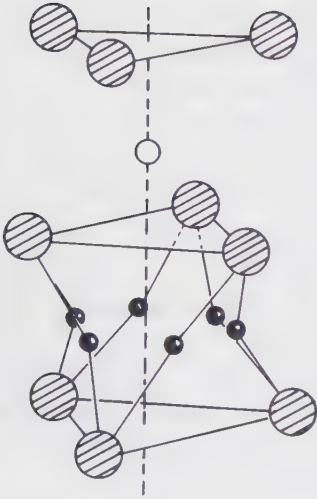
Batespunkte: b (auf der zweizähligen a -Achse) und a^+ , resp. a^- . Der Punkt b liegt in der Sauerstoffebene, während a^+ und a^- etwas über, resp. unter ihr liegen.

IR-Messungen von H^+ in Al_2O_3 /ENG80, BAT80, BAT79/ wurden von Bates mit einer Lokalisierung des Protons in der Sauerstoffebene erklärt (Figur 4.8). Er benutzte dazu ein Potentialmodell, das die Polarisierbarkeit der Sauerstoffionen berücksichtigt.

Aus winkelabhängigen Messungen schloss er, dass sich das Proton auf dem b -Platz auf der zweizähligen Achse aufhält und nicht auf dem a^+ - oder a^- -Platz.

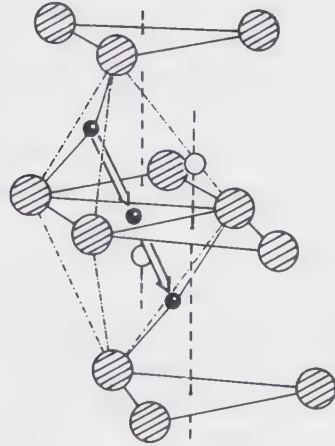
4.2.5 Eigene Potentialrechnungen

In einem Versuch, die bisher bekannten Vorschläge für den Ort des Myons in einem einzigen Modell zu reproduzieren, wurden die Potentialrechnungen mit dem Modell von A. Rodriguez nochmals aufgenommen und globale Minima im relaxierten Gitter gesucht : Das Potential wurde in einem Zylinderkoordinatenraster berechnet für 23'000 Punkte innerhalb eines repräsentativen Bereichs der Einheitszelle und dieser Bereich durch Symmetrieeoperationen



Figur 4.9

Position der Rodriguezpunkte R'_1 und R'_2 . Die Minima haben einen Abstand von $1.16 \text{ \AA}$ zu den zwei benachbarten Sauerstoffionen und bilden einen Winkel von 144.8° zwischen ihnen.



Figur 4.10

Position von zwei globalen Minima R'_1 und R'_2 und einem lokalen Minimum B' im Bereich der Batespunkte in einer Sauerstoffebene. Ein möglicher Diffusionsweg zwischen den R'_1 ist eingezeichnet.

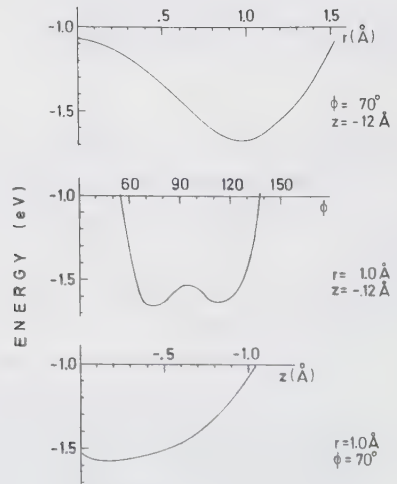
erweitert. Mit Hilfe des allgemeinen Minimalisierungs-Programmpaketes MINUIT vom CERN /JAM75/ wurden anschliessend für die gefundenen lokalen Minima die Koordinaten verfeinert. Zudem wurden diese Kandidaten auf ihre Stabilität untersucht: Für einen stabilen Punkt sind die Eigenwerte des Tensors $\partial^2 U / \partial a_i \partial a_j$, $i, j = x, y, z$ grösser als Null. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Auf dem von Balmer vorgeschlagenen Ort auf der linearen 0-0 - Verbindung neben einem Inversionszentrum liefert dieses Modell kein Potentialminimum.
2. Der Batespunkt B' (Figur 4.10) ist ein lokales Minimum auf einer zweizähligen a -Achse, wenn die Gitterrelaxation berücksichtigt wird. Im nicht-relaxierten Gitter befindet sich an diesem Ort ein instabiler Sattelpunkt mit einem Potentialmaximum auf der Verbindungsline zu den nächsten zwei Inversionszentren. Dieser Platz ist ein schönes Beispiel für die Wirkung des Polaroneffektes.

3. Die Rodriguezpunkte R'_i entsprechen globalen Minima. Ihre Lage verschiebt sich gegen die Mittelebene zwischen den Sauerstoffebenen (Figur 4.9). Sie bilden eine Myoxylbrücke zwischen Sauerstoffionen, die verschiedenen Ebenen angehören. Die Orte der Minima um das Inversionszentrum, das um eine halbe Gitterkonstante in c-Richtung verschoben ist, unterscheiden sich in Zylinderkoordinaten um einen Winkel $\Delta\phi=24^\circ$ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), resp. 14.6° (Cr_2O_3).

Der Potentialverlauf in der Umgebung des globalen Minimums als Funktion der Zylinderkoordinaten r , ϕ und z findet sich in Figur 4.11. Der Verlauf zwischen einem solchen Minimum R' und einem lokalen Minimum B' in der Sauerstoffebene (Figur 4.10) ist in Figur 4.12 dargestellt. Diese Kurve entspricht einer langsamen Wanderung des Myons zwischen den Punkten, sodass die Gitterrelaxation sich für jede Myonposition neu einstellt.

Die Dipolfelder an den beschriebenen Plätzen sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

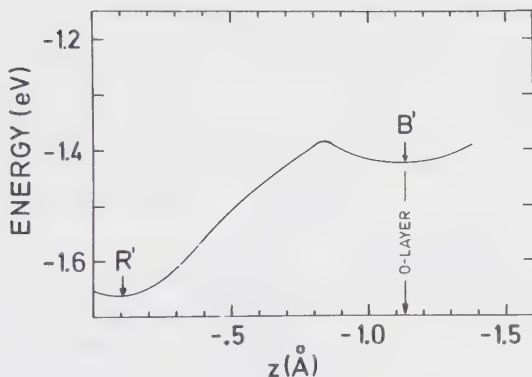


Figur 4.11

Potentialkurven um die Rodriguezpunkte R' als Funktion der Zylinderkoordinaten r , ϕ und z . Der Nullpunkt des Koordinatensystems ist ein Inversionszentrum.

Figur 4.12

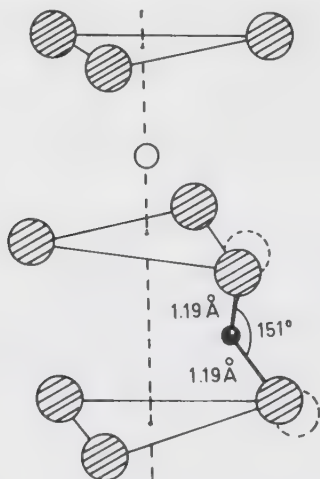
Potentialkurve auf der Verbindung zwischen Rodriguezpunkt R' und dem Batespunkt B' (Figur 4.10) als Funktion von z.



Spin-Struktur	Myonort	Gitter nicht relaxiert			Gitter relaxiert		
		B_{dip} [kG]	θ	ϕ	B_{dip} [kG]	θ	ϕ
Cr_2O_3	R'_1	6.41	81.4	36.0	5.75	82.7	36.2
	R'_2			156.0			
	R'_3			-83.9			
	R'_4		98.6	-144.0			
	R'_5			-24.0			
	R'_6			96.1			
	B'	12.94	89.9	-0.1			
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($T < T_M$) $\mu_{\text{Fe}}//c$	R'_1, R'_4	23.89	10.3	4.4	21.61	10.1	4.1
	R'_2, R'_5			124.3			
	R'_3, R'_6			-115.6			
	$1/6 \overline{B}_{\text{dip}}(R')$	23.50	0				
	B'	8.72	86.9	0			
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($T > T_M$) $\mu_{\text{Fe}}//a$	R'_1, R'_4	12.37	98.6	-45.3	11.72	97.7	-46.7
	R'_2, R'_5		73.5	-66.3			
	R'_3, R'_6		104.8	-69.3			
	$1/6 \overline{B}_{\text{dip}}(R')$	11.75	90.0	-60.0			
	B'	15.96	105.8	-29.7			

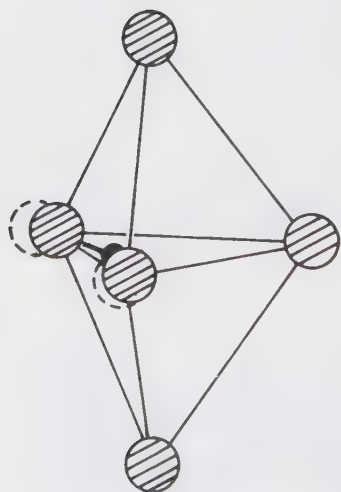
Tabelle 4.3 Dipolfelder. θ und ϕ sind Kugelkoordinaten; ϕ bezieht sich auf a.

4.2.6 Potentialrechnungen mit HADES

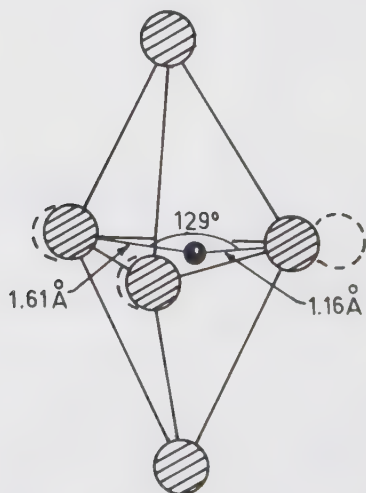


Figur 4.13

Position der Rodriguezpunkte R'' nach den Rechnungen von W.C. Mackrodt mit HADES. Der Abstand der Plätze zu denjenigen in Figur 4.9 ist $.17 \text{ Å}$



A)



B)

Figur 4.14

Position der Batespunkte B'' und A'' nach den Rechnungen von W.C. Mackrodt mit HADES. Beide Punkte liegen auf der zweizähligen a -Achse. Die zwei Plätze a_+ und a_- aus den Rechnungen von Bates fallen mit diesem Modell zusammen zu einem Ort A'' . A) Punkt A'' ; B) Punkt B'' .

In Zusammenarbeit mit M. Stoneham (AERE, Harwell, UK) rechnete W.C. Mackrodt (ICI, Runcorn, UK) mit dem Programmpaket HADES (Harwell Automatic Defect Examination System) /NOR74/ Potentiale für ein Myon in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /ST080, MAC80/. Er nutzte dabei seine Vorarbeiten für die Untersuchung von Potentialen für Wasserstoff in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ aus (vergleiche auch /JAM79/). HADES wurde am AERE entwickelt zur theoretischen Untersuchung von verschiedenartigen Defekten in Ionenkristallen. Zielgrößen von HADES-Rechnungen sind Defektenergien, Energiehyperflächen und Gitterrelaxationen.

Die Polarisierbarkeit dieser Ionenkristalle wird mit dem Schalenmodell /COC73, JAM79/ berücksichtigt : Die Ionen werden unterteilt in eine Schale und einen Rumpf, denen je eine Ladung zugeordnet wird, wobei ihre Summe gleich der Ionenladung ist. Zwischen Schale und Rumpf beschreibt eine Federkonstante die relative Verschiebung im elektrischen Feld und damit die Polarisierung.

Das Potential wird aufgeteilt in einen Madelung-Term für die Coulombenergie und ein kurzreichweitiges Potential zwischen benachbarten Ionen, das die Ueberlappung von Orbitalen modelliert. Für das kurzreichweitige Potential wird das Buckinghampotential verwendet :

$$U_{sr} = A \cdot \exp(-r/\rho) + C/r^6$$

Die Summen werden getrennt über alle Schalen und Rumpfe ausgeführt, ausser für Beiträge vom gleichen Ion.

Als Modellparameter gehen die Ladung von Rumpf und Schale für Anion und Kation mit den zwei Federkonstanten ein. Für das kurzreichweitige Potential benötigt man die vier Parametersätze $\{A, \rho, C\}$ für die Wechselwirkungen Anion-Anion, Anion-Kation, Kation-Kation und Myon-Anion.

Die Myon-Anion-Wechselwirkung wird als $(0\mu)^-$ behandelt und die entsprechenden Parameter unter Berücksichtigung des Isotopeneffektes aus $(OH)^-$ bestimmt. Die Parameter des ungestörten Kristalls werden an gemessene dielektrische und elastische Eigenschaften des Kristalls angepasst.

Die für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ berechneten Minima mit den zugehörigen Energien sind Inhalt der Figuren 4.13 und 4.14, resp. der Tabelle 4.4. Die tiefste Energie hat der Rodriguezpunkt(R"). Zwei der Batespunkte fallen zusammen und erhalten die zweittiefste Energie (A"), der dritte Batespunkt die drittiefste (B"). Die Energiedifferenz zwischen Rodriguez- und Batespunkt beträgt 900 meV. Eine thermische Besetzung der Batespunkte ist somit eher unwahrscheinlich. Hingegen ist nicht ausgeschlossen, dass ein an einem Batespunkt eingefangenes Myon während seiner kurzen Lebensdauer von $2.2 \mu\text{s}$ nicht in den Grundzustand übergeht /ST080/. Die Lage dieser Minima ist aus Figur 4.13 und 4.14 ersichtlich : Die Rodriguezminima liegen in der Mittelebene der Sauerstoffebenen und sind im gleichen Abstand von $1.19 \text{ \AA}$ zwischen zwei Sauerstoffionen unter einem Winkel von 151° . Beide Batesminima liegen auf einer zweizähligen Drehachse (a) unter Winkeln von 129° , resp. 152° zu den zwei nächsten Sauerstoffionen. Sie sind $.70 \text{ \AA}$ voneinander entfernt. Die Verschiebung der nächsten Sauerstoffionen beträgt $.38 \text{ \AA}$ und $.28 \text{ \AA}$ bei den Rodriguezpunkten und $.49 \text{ \AA}$, resp. $.24 \text{ \AA}$ für die Batespunkte. Der Abstand zwischen den globalen Potentialminima aus den Rechnungen von Mackrodt und mit dem Modell von Rodriguez (Abschnitt 4.2.5) beträgt $.17 \text{ \AA}$. Die Entfernung des Batespunktes B' zu B" beträgt $.42 \text{ \AA}$, und zu A" sind es $.28 \text{ \AA}$.

Analog wie in Abschnitt 4.2.5 sind in den Tabellen 4.5 und 4.6 Dipolfelder an den Koordinaten der Potentialminima gerechnet. Tabelle 4.5 zeigt die Felder bei starrem und relaxiertem Gitter, während in Tabelle 4.6 der Einfluss von zwei Typen von magnetischen Fehlstellen im Kation-Gitter dargestellt wird.

Defekt	Defektenergie [eV]
"Oktaedrischer" Zwischengitterplatz	-7.80
"Tetraedrischer" Zwischengitterplatz (B')	-7.52
Batespunkt B"	-8.93
Batespunkt A"	-9.74
Rodriguezpunkt R"	-10.64

Tabelle 4.4 Defektenergien an postulierten Myonplätzen. Der "Oktaedrische" Zwischengitterplatz ist identisch mit dem Inversionzentrum, der "Tetraedrische" befindet sich zwischen A" und B".

Spin- Struktur	Myonort	Gitter starr			Gitter relaxiert		
		$B_{\text{dip}} [\text{kG}]$	θ	ϕ	$B_{\text{dip}} [\text{kG}]$	θ	ϕ
Cr_2O_3	R''_1	7.42	100.1	-27.7	6.38	97.7	-26.6
	R''_2			92.3			93.4
	R''_3			-147.7			-146.6
	R''_4		79.9	152.3		82.3	153.4
	R''_5			-87.7			-86.6
	R''_6			32.3			33.4
	A''	16.42	90.4	-60	13.63	90.5	-60
	B''	9.44	90.7	-179.8	8.90	87.8	66.5
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($T < T_M$) $\mu_{\text{Fe}} // c$	R''_1, R''_4	24.52	9.4	141.7	22.20	8.5	139.9
	R''_2, R''_5			-98.3			-100.8
	R''_3, R''_6			21.7			19.1
	A''	15.51	90.2	120.0	12.32	90.2	120
	B''	1.21	95.3	-6	3.07	70.0	46.6
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($T > T_M$) $\mu_{\text{Fe}} // a$	R''_1, R''_4	13.93	74.6	-58.8	12.08	76.1	-69.7
	R''_2, R''_5				10.26	104.0	-61.4
	R''_3, R''_6				11.34	93.1	-54.9
	A''	20.04	39.3	-150.4	16.82	42.9	-150.7
	B''	14.82	92.3	-29.8	13.37	87.5	-37.5

Tabelle 4.5

Dipolfelder in Cr_2O_3 und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ an den von W.C. Mackrodt berechneten Rodriguez- und Batespunkten.

Die Dipolfelder sind in Kugelkoordinaten angegeben. Der Azimutalwinkel ϕ bezieht sich auf die a-Achse.

Spin-Struktur	Myonort	Defektspin: Kation in Oktaeder unter- halb Inversionszentrum			Defektspin: n.n. Kation von R_1'' (gleiches z)		
		B_{dip} [kG]	θ	ϕ	B_{dip} [kG]	θ	ϕ
Cr_2O_3	R_1''	5.35	77.5	-28.3	5.76	62.8	-25.6
	R_2''	5.16	76.0	91.3	7.23	84.6	92.9
	R_3''	5.36	77.5	-148.3	7.46	84.5	-148.5
	R_4''	6.17	37.2	153.3	6.77	67.1	155.6
	R_5''	6.30	38.7	-87.2	7.45	57.8	-90.6
	R_6''	6.30	38.6	32.9	7.34	59.9	36.4
$\alpha-Fe_2O_3$ ($T < T_M$) $\mu_{Fe} // c$	R_1''	19.26	3.2	25.8	17.79	1.4	35.1
	R_2''				23.63	10.2	-94.9
	R_3''				23.57	10.4	19.4
	R_4''				23.87	9.5	141.6
	R_5''				21.71	11.1	-85.1
	R_6''				22.17	11.2	12.8
$\alpha-Fe_2O_3$ ($T > T_M$) $\mu_{Fe} // a$	R_1''	11.48	89.6	-53.0	9.32	89.8	-122.8
	R_2''				10.76	71.5	-71.5
	R_3''				10.78	85.5	-62.9
	R_4''				13.20	74.0	-62.5
	R_5''				13.27	73.5	-87.3
	R_6''				6.30	78.4	-60.3

Tabelle 4.6

Dipolfelder in $\alpha-Fe_2O_3$ und Cr_2O_3 an den von Mackrodt berechneten Rodriguezpunkten unter der Annahme, dass an den angegebenen benachbarten Metallpositionen eine magnetische Fehlstelle vorliegt. Ein solcher Defektspin liegt zum Beispiel bei der Substitution des Kations durch ein unmagnetisches Ion vor.

Die Dipolfelder sind in Kugelkoordinaten angegeben. Der Azimutalwinkel ϕ bezieht sich auf die a-Achse.

4.3 Suchalgorithmus für den Myonort

Eine Alternative zur Bestimmung der Myon-Position besteht darin, systematisch eine Vielzahl von Punkten im Kristall daraufhin zu untersuchen, ob die dort berechneten Felder die Messungen erklären können, insbesondere den Frequenzsprung in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bei der Morin-Temperatur.

Zur Durchführung dieses Suchalgorithmus wurden für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ die gemessene lokalen Felder mit einem T^2 -Gesetz /JAC65/ auf die Temperatur 0 K extrapoliert und so B_{μ}^- für Temperaturen unter dem Morinübergang definiert und B_{μ}^+ für höhere Temperaturen. Für einen Punkt $\underline{x}_0$, der die Daten in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ erklärt, muss dann gleichzeitig gelten :

$$|B^-(\underline{x}_0)| = |B_{\text{dip}}^-(\underline{x}_0) + B_{\text{cov}}| \quad (4.1)$$

$$|B^+(\underline{x}_0)| = |B_{\text{dip}}^+(\underline{x}_0) + B_{\text{cov}\perp}|$$

$$B_{\text{cov}} = |B_{\text{cov}}| = |B_{\text{cov}\perp}| \quad \text{und}$$

$$B_{\text{cov}} // \mu_{\text{Fe}}$$

B_{cov} : Kovalenzfeld

B_{dip}^- : Dipolfeld, berechnet mit $\mu_{\text{Fe}}//c$

B_{dip}^+ : Dipolfeld, berechnet mit $\mu_{\text{Fe}}//a$

μ_{Fe} : magnetisches Moment der Eisenionen

Zudem sollen die Richtungen des lokalen Feldes mit den aus den feldabhängigen Messungen gewonnenen Winkeln übereinstimmen. Für ein diffundierendes Myon müssen die Bedingungen (4.1) für ein gemitteltes Feld gelten. Dieses geht allerdings aus dem hier angewendeten Suchalgorithmus nicht hervor.

Je drei Ebenen senkrecht zur c-Achse im Bereich der Rodriguezpunkte (Bereich R) und der Batespunkte (Bereich B) wurden analysiert. Bei einem Raster von $.1 \text{ \AA}$ wurden 60×60 Punkte pro Ebene gerechnet. Für jeden Punkt musste die Dipolsumme für beide Spinkonfigurationen (B_{dip}^+ und B_{dip}^-) bestimmt werden. Punkte, die ein schwaches Kriterium erfüllten, nämlich

$$||B_{\text{cov}}| - |B_{\text{cov}\perp}|| < 3 \text{ kG} \quad \text{und} \quad \angle (B_{\mu}^-, c\text{-Achse}) < 29^\circ$$

wurden speziell gekennzeichnet. Dabei zeigte sich, dass das Verfahren sehr selektiv ist : Im Bereich B erfüllten 97.1% der Punkte diese Bedingung nicht und im Bereich R waren es 98.6%.

Für den Bereich B ergab sich folgendes Bild:

Die Sauerstoffdreiecke, die eine Deckfläche von eisengefüllten Oktaedern bilden, scheiden aus. Ebenfalls negativ war das Resultat für direkte Sauerstoff-Sauerstoff - Verbindungen, das heisst für lineare Myoxylbrücken in der Sauerstoffebene. Im Bereich der Batespunkte hingegen wird die Bedingung erfüllt.

Im Bereich R fallen die eisengefüllten Oktaeder weg. In der Umgebung von zwei der sechs Rodriguezpunkte war die Suche erfolgreich.

Punkte in der Nähe von diskutierten Potentialminima, die die Bedingung für das Kovalenzfeld bis auf .1 kG genau erfüllen, sind in Tabelle 4.7 dargestellt (Bedingung 4.2)

Abstand	von Potential- minimum	B_{dip}		B_{cov}	θ bei $T < T_M$
		$T < T_M$	$T > T_M$		
.05 Å	R_2', R_3'	21.0 kG	5.7 kG	4 kG	15°
.2 Å	B''	3; 6.5 kG	4 kG	11 kG	0°
.2 Å	A''	2-4 kG	14; 19 kG	20 kG	0°

Tabelle 4.7

Dipolfelder und Kovalenzfelder an Orten im Kristall, die die Bedingungen für die Zusammensetzung des lokalen Feldes erfüllen und die in der Nähe von Minima der Potentialrechnungen liegen.

Bei der Interpretation dieser Ergebnisse müssen die dem Modell zugrundeliegenden Annahmen berücksichtigt werden: Die verwendeten "experimentellen" Werte für die Felder B_μ^+ und B_μ^- am Ort des Myons sind Extrapolationen auf $T=0$. Das Myon wird als lokalisiert vorausgesetzt. Eine Diffusion des Myons zwischen verschiedenen Plätzen mit entsprechender Mittelung der Feldern kann also nicht berücksichtigt werden. Für die Nullpunktsschwingungen des Myons sind isotrope Verteilungen angenommen, sodass $\langle B_\mu(x(t)) \rangle = B_\mu(\langle x(t) \rangle)$. Diese

Annahme ist sicher leicht verletzt, weil die Potentiale des Myons anisotrop sind. So spricht die Tatsache, dass nur zwei der sechs Rodriguezpunkte gefunden wurden, wegen wahrscheinlicher lokaler Diffusion nicht gegen sie. Unter Berücksichtigung dieser Voraussetzungen ist es zumindest erstaunlich, dass keine neuen Bereiche im Gitter auftauchen als Kandidaten für den Aufenthaltsort der Myonen und dass von den durch Potentialrechnungen vorausgesagten Orten die Bedingungen erfüllt sind. Das Modell liefert im Rahmen der Voraussetzungen nur notwendige und keine hinreichenden Bedingungen für den Myonort.

Ob die durch das Modell postulierten kovalenten Felder B_{cov} auch physikalisch vernünftig sind, könnten möglicherweise direkte Rechnungen für das Kovalenzfeld an diesen Orten ergeben. Sie wären jedoch recht aufwendig und übersteigen den Rahmen dieser Arbeit. Das qualitative Argument in Abschnitt 4.1 für B_{cov} liefert allerdings für die Batespunkte auf der a-Achse $B_{\text{cov}}=0$, sodass die Werte von 11 kG, resp. 20 kG oder die Gültigkeit des qualitativen Argumentes angezweifelt werden müssen.

4.4 Folgerungen

Wenn man die gemessenen lokalen Magnetfelder vergleicht mit den zu erwarteten Feldern an denjenigen Orten, die durch Potentialrechnungen postuliert werden, so ergibt sich folgendes Bild:

In Cr_2O_3 stimmt das Dipolfeld an den von Mackrodt berechneten Rodriguezpunkten R" in Betrag und Polarwinkel überein mit dem gemessenen höherfrequenten μSR -Signal (Figur 3.6, Tabelle 4.5). Dabei werden die Chromionen als nicht-relaxiert vorausgesetzt. Bei vollständig relaxiertem Gitter können die gemessenen Frequenzen nur erklärt werden, wenn ein zusätzliches Kovalenzfeld beiträgt. Die tieferfrequente Linie stimmt überein mit gerechneten Dipolfelder, sofern man annimmt, dass das Myon neben einem Gitterdefekt sitzt (Substitution durch ein unmagnetisches Ion, zum Beispiel Al^{3+}). Die

berechneten Felder an den Batespunkten können nicht mit den Messdaten in Übereinstimmung gebracht werden.

Im Gegensatz dazu kann in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nicht klar entschieden werden, ob die gemessenen Frequenzen von Myonen an den Bates- oder Rodriguezpunkten stammen. Berechnete Dipolfelder mit zusätzlichen Kovalenzfeldern an beiden Batespunkten A" und B" sind verträglich mit den Messungen. Für die Rodriguezpunkte stimmt dies nur bedingt: Die Richtung weicht von der gemessenen ab und mit der in Abschnitt 4.3 beschriebenen Methode werden nur zwei der sechs äquivalenten Punkte gefunden (mögliche lokale Diffusion vorbehalten). Wird allerdings für die untere Linie in Cr_2O_3 ein Defektspin in der Nähe des Rodriguezpunktes eingeführt, so können Messungen und Rechnungen mit Hilfe der Annahme eines kovalenten Anteils in Übereinstimmung gebracht werden.

Für die Aufspaltung der Linien unterhalb 110 K fehlt bisher eine Erklärung.

Die Berücksichtigung von Defektspins ist zumindest für Hämatit gerechtfertigt, weil in den verwendeten natürlichen Kristallen eine nicht unerhebliche Verunreinigung zu erwarten ist.

4.5 Literatur

- ART64 J.O. Artman, J.C. Murphy, Phys. Rev. A 135, 1622 (1964)
- BAL80 P. Balmer, H. Blum, M. Forster, Hs.H. Günthard, J. Phys. C 13, 517 (1980)
- BAT79 J.B. Bates, J.C. Wang, R.A. Perkins, Phys. Rev. 19B, 4130 (1979)
- BAT80 J.B. Bates, Private Mitteilung
- BLI71 R. Blinc, J. Stepisnik, M. Jamsk-Vilfan, S. Zumer, J. Chem. Phys. 54, 187 (1971)
- BLI76 R. Blinc, in: The Hydrogen Bond, ed. P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy; Amsterdam, 1976; pp 841 - 887

- BLU73 H. Blum, R. Frey, Hs.H. Günthard, Tae-Kyu Ha, Chem. Phys. 2, 262 (1973)
- BOE72 C. Boekema, F. van der Woude, G.A. Sawatzky, Int. J. Magn. 3, 341 (1972)
- BOE77 C. Boekema, Spin and Charge Densities in some Iron Compounds; Dissertation, Groningen (Niederland), 1977
- BOE79 C. Boekema, P.C. Jonker, G. Filoti, F. van der Woude, G.A. Sawatzky, Hyperfine Interactions 7, 45 (1979)
- BRI76 J. Brickmann, in: The Hydrogen Bond, ed. P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (Amsterdam, 1976), pp 217 - 244
- COC73 W. Cochran, The Dynamics of Atoms in Crystals; London, 1973
- ENG80 H. Engstrom, J.B. Bates, J.C. Wang, M.M. Abraham, Phys. Rev. 21B, 1520 (1980)
- EST81 S. Estreicher, A.B. Denison, P.F. Meier, Hyperfine Interactions 8, 601 (1981)
- EWI35 F.J. Ewing, J. Chem. Phys. 3, 420 (1935)
- GAE72 B.F. Gächter, H. Blum, Hs.H. Günthard, Chem. Phys. Lett. 17, 217 (1972)
- GAE73 B.F. Gächter, H. Blum, Hs.H. Günthard, Chem Phys. 1, 45 (1973)
- GRA78 H. Graf, W. Hofmann, W. Kündig, P.F. Meier, B.D. Patterson, A. Rodriguez, Solid State Commun. 25, 1079 (1978)
- HEL76 K.H. Hellwege, Einführung in die Festkörperphysik; Berlin, 1976
- HINT81 A. Hintermann, A.M. Stoneham, A.H. Harker, Hyperfine Interactions 8, 475 (1981)
- HOF78 W. Hofmann, W. Kündig, P.F. Meier, B.D. Patterson, K. Rüegg, O. Eicht, H. Graf, E. Recknagel, A. Weidinger, T. Wichert, Phys. Lett. 65A, 343 (1978)
- JAC65 V. Jaccarino, in: Magnetism; G.T. Rado, H. Suhl (Hrsg.) (New York, 1965), Vol IIA, pp. 307 - 355
- JAM75 F. James, M. Roos, computer code MINUIT (Computer Phys. Commun. 10, 343 (1975))
- JAM79 R. James, Disorder and non-Stoichiometry in Rutile and Corundum Structured Metal Oxides; Ph.D. Thesis, University of London, 1979
- JEP80 O. Jepsen, R.M. Nieminen, J. Madsen, Solid State Commun. 34, 575 (1980)

- KEL81 J. Keller, M. Castro, C. Amador, E. Orgaz, *Hyperfine Interactions* 8, 483 (1981)
- LEI78 G. Leibfried, N. Breuer, *Point Defects in Metals I*; Berlin, 1978
- MAC80 W.C. Mackrodt, Private Mitteilung
- MEI78 P.F. Meier, W. Kündig, B.D. Patterson, K. Rüegg, *Hyperfine Interactions* 5, 311 (1978)
- MEI81 P.F. Meier, *Hyperfine Interactions* 8, 591 (1981)
- MOS75 A.S. Moskvín, N.S. Ovanesyan, V.A. Trukhtanov, *Hyperfine Interactions* 1, 265 (1975)
- MOS76 A.S. Moskvín, N.S. Ovanesyan, V.A. Trukhtanov, *Fiz. Tverd. Tela* 18, 1127 (1976) [*Sov. Phys. Solid State* 18, 644 (1976)]
- NOR74 M.J. Norgett, computer code HADES (AERE, Harwell, 1974)
- ROD77 A. Rodriguez, Private Mitteilung
- SAW76 G.A. Sawatzky, W. Geertsma, C. Haas, *J. Magn. Magn. Mat.* 3, 37 (1976)
- SCHW76 A. Schweiger, ESR, ENDOR und Trippelresonanz von Uebergangsmetallsystemen mit internen Wasserstoffbrücken; Dissertation ETH 5748, Zürich, 1976
- SOM62 R.L. Somoraji, D.F. Hornig, *J. Chem. Phys.* 36, 1980 (1962)
- STO80 A.M. Stoneham, Private Mitteilung
- TOF75 B.C. Tofield, *The Study of Covalency by Magnetic Neutron Scattering*, in: *Structure and Bonding*, Bd. 21 (Berlin 1975), pp. 1 - 87
- TOF76 B.C. Tofield, *J. Phys. (F)* 37, C6-539 (1976)

5. INTERPRETATION DER ÄNDERUNGEN VON RELAXATION UND AMPLITUDE DER μ SR-SIGNALE

In diesem Kapitel sollen aus den Änderungen von Relaxationsraten und Amplituden der μ SR-Signale Informationen über Bewegung und Lokalisierung der Myonen beschafft werden. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsraten in α - Fe_2O_3 ist bis über die Néel-Temperatur hinaus gemessen und in den Figuren 3.2 und 3.3 dargestellt. Eine entsprechende Analyse der μ SR-Signale in Cr_2O_3 ist leider nicht durchführbar. Die Signale sind in diesem Kristall zu schwach, und die Streuung der Werte wird durch die unterschiedlichen Bedingungen der Messserien noch verstärkt. Hingegen sind das Verschwinden eines Signals bei 150 K und die Zunahme des Anteils mit lokalem Feld Null (Figur 3.7) nutzbare Informationsquellen.

5.1 Diffusion in α - Fe_2O_3 bei hohen Temperaturen

Das Verschwinden der Linie $B_\mu(T)$ bei 500 K, verbunden mit einem Anstieg der Relaxationsrate $\lambda(T)$ und die Rückkehr eines Signals in einem äusseren Magnetfeld ab 750 K lassen sich erklären mit dem Einsetzen einer translatorischen Diffusion der Myonen. In einem Antiferromagneten bewirkt eine langsame Diffusion eine Verbreiterung des Signals entsprechend der Zunahme der Inhomogenität des mittleren lokalen Feldes. Bei schneller Diffusion werden diese lokalen Felder zu Null gemittelt. Dies ist ein Extremfall des bekannten "motional narrowing"-Effektes [SLI78, ABR61]. In einem Zwischenbereich wird wegen der begrenzten Auflösung der Messapparatur ein Verschwinden des Signals erwartet.

5.1.1 Hüpfmodell

Eine quantitative Beschreibung der Relaxationsraten der μ SR-Signale in α -Fe₂O₃ im Temperaturbereich zwischen 400 K und der Néel-Temperatur ist mit einem Hüpfmodell möglich. Ein solches wurde entwickelt /RUE81/ in Anlehnung an einen Ansatz von Abragam /ABR61/.

In diesem Modell wird angenommen, dass das Myon mit einer Rate Ω zwischen zwei kristallografisch äquivalenten Plätzen mit den lokalen Feldern $+B_\mu$ und $-B_\mu$ hüpfet. Die Inhomogenität der lokalen Felder wird mit einer Anfangs-Relaxationsrate λ_0 berücksichtigt.

Die Fouriertransformierte $F(\omega)$ eines beobachteten Signals $G(t)$ ist

$$F(\omega) = \int G(t) \cdot \exp(-i\omega t) dt, \quad (5.1)$$

wobei

$$G(t) = \langle \exp(i \int_0^t \omega(t') dt') \rangle$$

ein Mittel über das Myon-Ensemble ist. Weil die Frequenzen diskret sind, $\omega(t) \in \{\omega_1, \omega_2\}$, kann $G(t)$ als Summe geschrieben werden:

$$G(t) = \sum_{j=1}^2 \langle \exp(i \int_0^t \omega(t') dt') \rangle \Big|_{\omega(t)=\omega_j} = \sum_{j=1}^2 G_j(t). \quad (5.2)$$

Für das Hüpfen des Myons wird ein Markov-Prozess angenommen. Deshalb muss $G(t)$ die folgende Mastergleichung erfüllen:

$$\dot{G}_j(t) = i \cdot \omega_j \cdot G_j(t) + \sum_k \pi(\omega_k, \omega_j) \cdot G_k(t) \quad (5.3)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte $\pi(\omega_j, \omega_k)$ ist definiert durch die Beziehung

$$W(\omega_j | \omega_k, \delta t) = \delta_{jk} + \pi(\omega_j, \omega_k) \cdot \delta t.$$

Mit $W(\omega_j | \omega_k, \delta t)$ wird die Wahrscheinlichkeit bezeichnet, dass zur Zeit $t + \delta t$ die Frequenz gleich ω_k ist, wenn bekannt ist, dass sie zum Zeitpunkt t ω_j war.

Die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, dass das Myon nicht hüpft, wird damit

$$\pi(\omega_j, \omega_j) = - \sum_{k \neq j} \pi(\omega_k, \omega_j) < 0$$

Die Lösung des Problems wird gefunden durch die Definition der folgenden Vektoren und Matrizen :

$$\underline{G}(t) = \begin{pmatrix} G_1(t) \\ G_2(t) \end{pmatrix} \quad \underline{\omega} = \begin{pmatrix} \omega_1 + i\lambda_1 & 0 \\ 0 & \omega_2 + i\lambda_2 \end{pmatrix}$$

$$\underline{\pi} = \begin{pmatrix} -\Omega & \Omega \\ \Omega & -\Omega \end{pmatrix}$$

Die Mastergleichung kann nun geschrieben werden als

$$\dot{\underline{G}}(t) = \underline{G}(t) \cdot (\underline{i\omega} + \underline{\pi}) \quad (5.4)$$

mit der formalen Lösung

$$\underline{G}(t) = \underline{G}(0) \cdot \exp[(\underline{i\omega} + \underline{\pi}) \cdot t],$$

und es gilt:

$$\underline{G}(t) = \underline{G}(t) \cdot \underline{1}, \quad \text{wobei} \quad \underline{1} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Die gesuchte Fouriertransformierte kann nun geschrieben werden als

$$F(\omega) = \int_0^t \underline{G}(0) \cdot \exp[(\underline{i\omega} + \underline{\pi} - i \cdot \omega \cdot \underline{1}) \cdot t] \cdot \underline{1} \quad (5.5)$$

mit der formalen Lösung

$$F(\omega) = \underline{G}(0) \cdot (\underline{i\omega} + \underline{\pi} - i \cdot \omega \cdot \underline{1})^{-1} \underline{1} \quad (5.6)$$

Die Aufgabe ist somit reduziert auf die Matrixinversion von

$$\underline{A} = \begin{pmatrix} i(\omega_1 - \omega) - \lambda_1 - \Omega & \Omega \\ \Omega & i(\omega_2 - \omega) - \lambda_2 - \Omega \end{pmatrix}$$

In unserem vorliegenden Spezialfall können für die Frequenzen $\omega_1 = +\omega_0$ und für $\omega_2 = -\omega_0$ eingesetzt werden; dabei entspricht ω_0 dem lokalen Feld B_μ . Die Relaxationsraten werden für beide Plätze gleich angenommen: $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_0$. Die Anfangsbesetzung der zwei Plätze wird mit je 1/2 angesetzt.

Die Form der Signale im Frequenzraum wird dann

$$F(\omega) = \frac{i\omega + \lambda_0 + 2\Omega}{[i(\omega_0 - \omega) - (\lambda_0 + \Omega)] \cdot [i(\omega_0 + \omega) + (\lambda_0 + \Omega)] + \Omega^2} \quad (5.7)$$

Die inverse Tranformation in den Zeitraum ergibt für kleine Hüpfraten

$$G(t) = \sqrt{1 + \frac{\Omega^2}{\omega_{\text{eff}}^2}} \cdot \exp[-(\lambda_0 + \Omega) \cdot t] \cdot \cos(\omega_{\text{eff}} t + \phi) \quad (5.8)$$

$$\omega_{\text{eff}} = \sqrt{(\omega_0^2 - \Omega^2)}$$

$$\phi = \phi(\omega_0, \Omega) = \Omega / \omega_{\text{eff}} = 1 / \sqrt{(\omega_0 / \Omega)^2 - 1}$$

und eine effektive Relaxationsrate $\lambda_{\text{eff}} = \lambda_0 + \Omega$

Der zeitunabhängige Koeffizient $(1 + \Omega^2 / \omega_{\text{eff}}^2)$ ist grösser als 1.

Er kompensiert die Phasenverschiebung $\phi(\omega_0, \Omega)$. Es kann einfach gezeigt werden, dass wie gefordert

$$G(0) = 1 \quad \text{und} \quad \dot{G}(0) = 0$$

erfüllt wird. Bemerkenswert ist die Frequenz- und Phasenverschiebung als Folge des Hüpfprozesses.

Für grosse Hüpfraten lässt sich $G(t)$ analog darstellen :

$$G(t) = a_2 \cdot \exp(-\lambda_{\text{eff}} \cdot t) \cdot \cos(\bar{\omega} \cdot t) \quad \text{mit} \quad (5.9)$$

$$a_2 = 1 + 1 / \sqrt{[1 - (\Delta\omega / 2\Omega)^2]}$$

$$\lambda_{\text{eff}} = \Omega \cdot (1 - \sqrt{[1 - (\Delta\omega / 2\Omega)^2]}) + \lambda_0$$

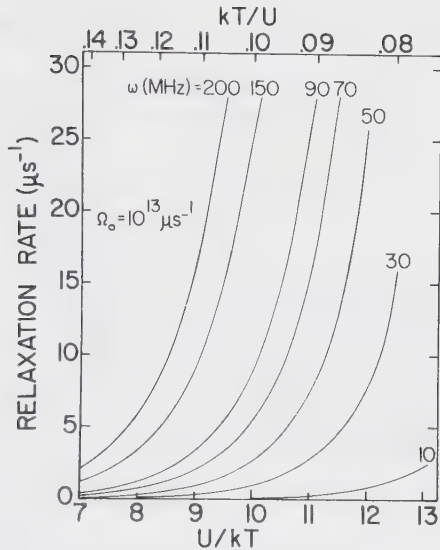
$$\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$$

Für unseren Fall ergibt das :

$$G(t) = (1 + c^{-1}) \cdot \exp[-(\Omega \cdot (1-c) + \lambda_0) \cdot t]$$

$$c = \sqrt{[1 - (\omega_0 / \Omega)^2]}$$

In Figur 5.1 ist $\lambda_{\text{eff}} - \lambda_0$ als Funktion der Hüpfrate Ω für verschiedene Frequenzen ω_0 aufgezeichnet.



Figur 5.1

Effektive Relaxationsrate als Funktion von $\Omega = \Omega_0 \cdot \exp(-U/kT)$, resp. der Variablen U/kT , für verschiedene Präzessionsfrequenzen .
 U : effektive Anregungsenergie

5.1.2 Interpretation der Daten

Für jede Messung zwischen 400 K und der Néel-Temperatur wurde das μ SR-Signal an die gleiche Formel (5.7) angepasst. Das für die Rechnungen benötigte lokale Feld B_μ oberhalb 500 K wurde extrapoliert mit /WOU66/

$$B_\mu(T) = D \cdot (1 - T/T_N)^f$$

$D = 106.9 \text{ MHz}$
 $f = .20078$

und die Relaxationsrate $\lambda_0(T)$ mit

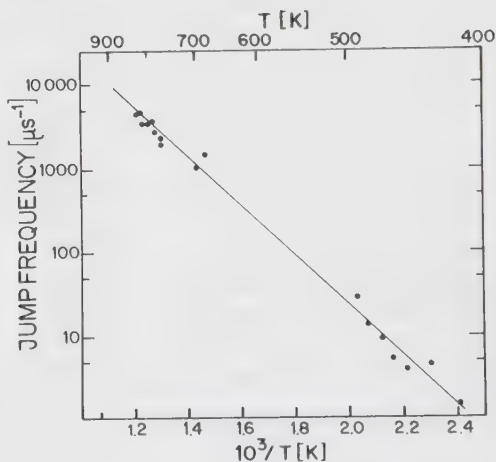
$$\lambda_0(T) \sim [M(T)/M(0)]^2 \cdot \exp(-E_a/kT)$$

Der Verlauf der so ermittelten Hüpftrate $\Omega(T)$ ist in Figur 5.2 dargestellt. Sie folgt einem Arrhenius-Verhalten :

$$\Omega(T) = \Omega_0 \cdot \exp(-U_a/kT)$$

Die angepasste effektive Aktivierungsenergie U_a ist $U_a = 580 \text{ meV}$ und die Vibrations- oder Versuchsfrequenz beträgt $\Omega_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

Die μ SR-Daten oberhalb 350 K können somit erklärt werden durch thermisch aktivierte makroskopische Diffusion der Myonen.



Figur 5.2

Sprungfrequenz als Funktion der inversen Temperatur. Die angepasste effektive Anregungsenergie U_a ist 580 meV und die Vibrationsfrequenz $\Omega_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

5.2 Relaxationsrate in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bei tiefen Temperaturen

Das Relaxationsverhalten der μ SR-Signale unterhalb der Raumtemperatur ist geprägt durch die Spitze der Relaxationsrate bei 110 K, die gekoppelt ist mit einem Uebergang von drei Frequenzen unterhalb zu einer oberhalb.

Die Interpretation des Anstiegs der Relaxationsrate unterhalb 110 K mit einem Arrhenius-Gesetz ergibt eine effektive Aktivierungsenergie U_a von 31 meV.

5.3 Der Anteil in Cr_2O_3 mit verschwindendem lokalem Feld

In Cr_2O_3 kann bei Temperaturen oberhalb 100 K ein Myon-Anteil mit verschwindendem lokalem Feld beobachtet werden (siehe Abschnitt 3.2.1). Eine Interpretation seiner Relaxationsrate durch ein Arrheniusgesetz ergibt eine effektive Anregungsenergie U_a von etwa 43 meV (Figur 3.7 b).

Im folgenden soll mit Hilfe von zwei Modellen die Hypothese untersucht werden, dass das Erscheinen dieses Anteils (Signal "0") gekoppelt ist mit dem Verschwinden der oberen Linie (Signal "hi") aus Figur 3.6.

Im ersten Modell /HOL81/ wird angenommen, dass Myonen von einem Zustand mit dem beobachteten Signal "hi" und einer mittleren Lebensdauer τ_0 übergehen in einen Zustand "0", wo das magnetische Moment des Myons nur noch mit einem äusseren Magnetfeld präzediert.

Die Polarisierung des magnetischen Moments lässt sich dann beschreiben als

$$P(t) = \begin{cases} P_1(t) = A \cdot \cos \omega_{hi} t & t < \tau \\ P_2(t) = A \cdot \cos[\omega_0(t-\tau) + \omega_{hi}\tau] & t > \tau \end{cases}$$

Für ein Ensemble von Myonen gilt :

$$\bar{P}(t) = \bar{P}_1(t) + \bar{P}_2(t)$$

$$\bar{P}_1(t) = \exp(-t/\tau_0) \cos \omega_{hi} t$$

$$\bar{P}_2(t) = \int_0^t 1/\tau_0 \cdot \exp(-\tau/\tau_0) \cdot \cos[\omega_0(t-\tau) + \omega_{hi}\tau] d\tau$$

Dies führt zu einem kontinuierlichen Anstieg der effektiven Asymmetrie dieses Signals gemäss

$$A_{\text{eff}} \sim 1/\sqrt{1 + ((\omega_{hi} - \omega_0)\tau_0)^2}$$

Aus der gemessenen Asymmetrie $A(T)$ und mit Kenntnis von $(\omega_{hi} - \omega_0)$ lässt sich daraus die Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer $\tau_0(T)$ der oberen Linie berechnen. Eine Interpretation von $\tau_0(T)$ mit dem Arrheniusgesetz $\tau_0(T) = \tau_0^0 \cdot \exp(-U_a/kT)$ ergibt eine effektive Anregungsenergie U_a von 30 meV.

Allerdings soll $\tau_0(T)$ auch die Relaxation des oberen Signals $\bar{P}_1(t)$ beschreiben, was im Vergleich zum Experiment um mindestens eine Zehnerpotenz zu klein herauskommt.

In Anlehnung an das Hüpfmodell von Abschnitt 5.1.1 untersucht das zweite Modell die Entwicklung der Polarisierung des magnetischen Momentes von Myonen, die zyklisch zwischen sechs magnetisch inäquivalenten Plätzen mit einer Rate Ω hüpfen. Die lokalen Felder an diesen Plätzen entsprechen den Ergebnissen von Abschnitt 3.2.2; sie sind im Betrag gleich, deren Richtungen bilden jedoch ein Sechseck und sind abwechselungsweise um $+ 90^\circ$ oder $- 90^\circ$ aus der Basalebene gekippt. In Kugelkoordinaten gilt also für diese lokalen Felder $\underline{B}_n$:

$$\phi_n = n \cdot 60^\circ, \quad \theta_n = 90^\circ - (-1)^n \cdot 9^\circ.$$

Zudem wird ein externes Magnetfeld parallel zur c-Achse ($\theta = 0^\circ$) addiert.

Die Lösungen dieses Problems sind im Anhang E beschrieben; sie zeigen überraschende Eigenschaften, können jedoch die gemessene Asymmetrie und die Relaxationsrate als Funktion der Temperatur nicht erklären. Das hängt möglicherweise damit zusammen, dass sich die Umgebung des Myons durch die Bildung eines lokalen Mode beim Einsetzen des lokalen Hüpfens so stark ändert, dass ein Zwei-Zustands - Modell anzuwenden wäre:

Zustand 1 : Das Myon hüpfte langsam zwischen den Plätzen. Die Umgebung des Myons stellt sich auf ein lokalisiertes Myon ein. Die Anregungsenergie sei $U_{a,1}$, die Temperatur kleiner als eine kritische Temperatur T_c .

Zustand 2 : Das Myon hüpfte schneller zwischen den sechs Plätzen und bildet so einen "lokalen Mode". Die Gitterrelaxation stellt sich auf ein delokalisiertes Myon ein. Dadurch wird die Polaronenergie kleiner (Figur 4.5) und die Potentialbarrieren zwischen benachbarten Plätzen ebenfalls. Die effektive Anregungsenergie $U_{a,2}$ wird kleiner als $U_{a,1}$.

5.4 Hypothesen über die Lokalisierung der Myonen

Für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ lassen sich Frequenzverlauf und Relaxationsraten über den ganzen Temperaturbereich erklären mit einer strikten Lokalisierung der Myonen unterhalb etwa 80 K und mit zwei thermisch aktivierten Hüpfprozessen bei höheren Temperaturen. Der erste Hüpfprozess besteht aus einem lokalen Mode innerhalb eines Sauerstoff-Oktaeders (Rodriguezpunkte) oder innerhalb eines Sauerstoff-Dreiecks (Batespunkte): Die Myonen beginnen zwischen drei oder sechs Plätzen zu hüpfen, und somit kann über 110 K nur noch ein gemitteltes Feld beobachtet werden. Die effektive Aktivierungsenergie ist 30 meV.

Erst ab etwa 350 K startet die Diffusion der Myonen über verschiedene Untergitter, im Falle der Besetzung der Rodriguezpunkte zwischen kristallografisch äquivalenten Sauerstoff-Oktaedern. Die effektive Aktivierungsenergie beträgt 580 meV. Die Diffusion führt zum Verschwinden des Signals über 500 K und zur Rückkehr des Signals in einem äusseren Magnetfeld oberhalb 750 K.

In Cr_2O_3 ist für eines der Signale ein analoges Verhalten der Myonen möglich, wie es für Hämatit vorgeschlagen wird: Das lokale Hüpfen führt wegen der abweichenden Spin-Struktur zum Verschwinden der oberen Linie aus Figur 3.6 und zur Bildung eines Anteils mit verschwindendem lokalem Feld. Die effektive Anregungsenergie für diesen Prozess ist ebenfalls etwa 40 meV. Für die Bildung der unteren Linie, die sich bis zur Néel-Temperatur verfolgen lässt, muss ein Teil der Myonen im Gitter fixiert bleiben. Dafür könnte eine Lokalisierung der Myonen in der Nähe einer Fehlstelle ("trap") verantwortlich sein.

Leider existieren keine Diffusionsmessungen mit Wasserstoff in Eskolait oder Hämatit, die zum Vergleich herbeigezogen werden könnten. Hingegen berichtet Fowler /FOW77/ über Tritium-Diffusion in der ähnlichen Struktur Al_2O_3 . Sein bester Fit der Diffusionskonstanten an $D = D_0 \cdot \exp(-Q/RT)$ für seine Messungen an Pulver, gesintertem Korund und Einkristallen ergab eine effektive Anregungsenergie von 1.4 eV und ein D_0 von $6.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Der Wert von Q liegt erheblich über der gemessenen Aktivierungsenergie in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

(580 meV, siehe Abschnitt 5.1.2).

Die Berechnung von Diffusionskonstanten aus μ SR-Daten verlangt neben der Kenntnis der mittleren Sprungfrequenz Ω die Distanz eines Einzelsprungs d und die Anzahl der möglichen Sprungrichtungen s gemäss

$$D = \frac{1}{s} \cdot d^2 \cdot \Omega.$$

Nimmt man für α -Fe₂O₃ einen Diffusionsweg, wie in Figur 4.10 vorgeschlagen, als Sprung aus einem "leeren" Sauerstoff-Oktaeder zu einem benachbarten über einen Batespunkt, so ist $d = 3.70 \text{ \AA}$ und $s = 6$. Das führt mit $\Omega_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ zu $D_0 = 2.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert liegt innerhalb der Streuung von D_0 für die verschiedenen Messreihen von Fowler.

5.5 Literatur

- ABR61 A. Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism; Oxford, 1961
- FOW77 J.D. Fowler, D. Chandra, T.S. Elleman, A.W. Payne, K. Verghese, J. Am. Cer. Soc. 60, 155 (1977)
- HOL81 E. Holzschuh, Private Mitteilung
- RUE81 K.J. Rüegg, C. Boekema, W. Kündig, P.F. Meier, B.D. Patterson, Hyperfine Interactions 8, 547 (1981)
- SLI78 C.P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance; Berlin, 1978
- WOU66 F. van der Woude, phys. stat. sol. 17, 417 (1966)

6. ZUSAMMENFASSUNG

Myonen wurden als mikroskopische magnetische Sonden eingesetzt zur Untersuchung von Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) und Eskolaït (Cr_2O_3). Die dabei benutzte Methode der Myon-Spin-Rotation (μSR) nutzt die Larmorpräzession des Myon-Spins in einem Magnetfeld und die Paritätsverletzung beim Zerfall der Myonen (Lebensdauer $2.2 \mu\text{s}$), die zur bevorzugten Emission des Zerfalls-positrons in Richtung des Myonspins führt, aus.

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und Cr_2O_3 sind isostrukturelle (Korundstruktur $R\bar{3}c$) antiferromagnetische Isolatoren. Sie unterscheiden sich jedoch in der relativen Anordnung der Spins. Die Néel-Temperaturen sind 308 K (Cr_2O_3) und 963 K ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

μSR -Untersuchungen wurden an Pulver und Einkristallen durchgeführt. In $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ konnte zum ersten Mal ein μSR -Signal in einem Antiferromagneten beobachtet werden. Sie stammen von lokalisierten Myonen. Für beide Substanzen wurde die Abhängigkeit der Signale von Temperatur (10 - 345 K in Cr_2O_3 , 4 - 1050 K in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) und einem äusseren Magnetfeld (maximal 5 kG) gemessen. Diese Experimente zeigten den grossen Einfluss der Dipolfelder auf das gemessene lokale Magnetfeld am Myonort.

Für den Ort des Myons im Kristallgitter wurden verschiedene Hypothesen untersucht. Als Grundlage dienten Symmetrieüberlegungen und Potentialrechnungen. Die gemessenen lokalen Felder wurden verglichen mit berechneten Dipolfeldern und einem postulierten kovalenten Feldbeitrag. Einige vorgeschlagene Aufenthaltsorte für die Myonen konnten verworfen werden. Die vorliegenden Daten und Rechnungen zeigen, dass das Myon sich an einem Ort in der Nähe des Inversionszentrums innerhalb eines Sauerstoffoktaeders (Rodriguezpunkte) oder an einem Platz in der Sauerstoffebene (Batespunkte) aufhält. Möglicherweise sind auch beide Plätze besetzt; dies würde die Existenz von metastabilen Zuständen bedeuten. An beiden Orten bildet das Myon eine wasserstoffbrücken-ähnliche Verbindung zu mindestens zwei benachbarten Sauerstoffatomen (Myoxylbrücken).

Die beobachteten μ SR-Signale unterhalb 500 K stammen von lokalisierten Myonen. Bis etwa 100 K sind offenbar alle Myonen an einem Platz lokalisiert. Das Verschwinden des höherfrequenten Signals in Cr_2O_3 bei 150 K und der Uebergang von drei auf eine Frequenz in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bei 110 K sind mit dem Einsetzen eines lokalen Hüpfprozesses erklärbar. Die zugehörige effektive Anregungsenergie beträgt 30 meV.

Die globale translatorische Diffusion beginnt in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ erst bei etwa 400 K (effektive Anregungsenergie $U_a=580$ meV). Sie führt zum Verschwinden des μ SR-Signals ab 500 K. Oberhalb von 750 K kann dank einem "motional narrowing" in einem äusseren Magnetfeld wieder ein Signal beobachtet werden.

ANHANG A

QUANTENMECHANISCHE BEHANDLUNG DER ZEITENTWICKLUNG DES MYONSPINS

Die magnetische Wechselwirkung des Myons oder Myoniums mit einem lokalen Feld bewirkt die Präzession des Myonspins. Die Zeitentwicklung der Polarisation $P(t)$ ist trivial für ein freies Myon in einem transversalen Feld. Steht die Anfangspolarisation des Myons nicht senkrecht zum Feld oder muss noch die Hyperfeinwechselwirkung mit einem Elektron berücksichtigt werden wie im Myonium, so muss die sphärische Trigonometrie (für das freie Myon) oder die Quantenmechanik (für beide Probleme) benutzt werden. Im folgenden wird gezeigt, dass mit dem eleganten Formalismus der quantenmechanischen Dichteoperators, resp. der Dichtematrix, beide Probleme relativ einfach gelöst werden können.

Die gesuchte Zeitentwicklung der Polarisation $P(t)$ wird quantenmechanisch beschrieben durch

$$\langle P(t) \rangle = \text{Tr}(\rho(0) \cdot \underline{S}(t)) = 1/2 \text{Tr}(\rho(0) \cdot \underline{\sigma}(t)) \quad (A1)$$

$$\underline{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

σ_i : Paulimatrizen

$\rho(0)$: Dichtematrix zur Zeit Null

$\underline{S}$: Richtung des Myonspins

Tr : Bildung der Spur

Als Basis werden Spinoren verwendet oder Tensorprodukte von Spinoren, falls Wechselwirkungen mit anderen Spins zu berücksichtigen sind.

Im Heisenbergbild wird $\underline{\sigma}(t)$ berechnet aus

$$\underline{\sigma}(t) = e^{i\mathcal{H}t} \underline{\sigma} e^{-i\mathcal{H}t} \quad (A2)$$

Die gesuchte Polarisation $\underline{P}(t)$ kann geschrieben werden als

$$\langle \underline{P}(t) \rangle = 1/2 \sum_{i,j} \langle \chi_i | \rho(0) | \chi_j \rangle \langle \chi_j | \underline{\sigma} | \chi_i \rangle e^{i(E_j - E_i)t/\hbar} \quad (A3)$$

$$\begin{aligned} |\chi_i\rangle, |\chi_j\rangle &: \text{Eigenvektoren von } \mathcal{H} \\ E_i, E_j &: \text{zugehörige Eigenwerte} \end{aligned}$$

Das Koordinatensystem wird üblicherweise so festgelegt, dass die Quantisierungsachse z parallel zur Anfangspolarisation $\underline{P}(0)$ orientiert ist. Dann wird der Dichteoperator $\rho(0)$:

$$\rho(0) = 1/2 (\underline{1} + \underline{P} \cdot \underline{\sigma}_z) = \begin{pmatrix} 1+P & 0 \\ 0 & 1-P \end{pmatrix} \quad (A4)$$

$\underline{P}$: Polarisation des Myonstrahl

Die Lösung des Problems besteht also im Wesentlichen aus der Berechnung der Eigenvektoren und Eigenwerte des Hamiltonoperators und der Auswertung der Formel (A3).

Im freien Myon ist die Wechselwirkung des Spins bestimmt durch den Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = g_{\mu\mu} I_{\mu}^{\mu} \underline{B}_{\mu} \quad (A5) \quad \begin{aligned} \underline{I}^{\mu} &: \text{Myonspin} \\ \underline{B}_{\mu} &= (B, \theta, \phi) : \text{lokales Feld} \end{aligned}$$

Die Eigenwerte in der Basis $|+\rangle$ und $|-\rangle$ sind

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{g_{\mu\mu} B}{2} \quad \text{mit dem Eigenvektoren } |\chi_1\rangle = e^{-i\phi} \cos\theta |+\rangle + \sin\theta |-\rangle \\ \text{und} \\ E_2 &= -\frac{g_{\mu\mu} B}{2} \quad \text{mit} \quad |\chi_2\rangle = -e^{-i\phi} \sin\theta |+\rangle + \cos\theta |-\rangle \end{aligned}$$

Die Polarisation in Richtung der Koordinatenachsen ist

$$\begin{aligned}\langle P_x(t) \rangle &= \frac{P}{2} \cdot \sin\theta \cdot [\cos\theta \cos\phi (1 - \cos\omega t) + \sin\phi \sin\omega t] \\ &= \frac{P}{2} \cdot [1/2 \sin(2\theta) \cos\phi + \sin\theta \sqrt{1 - \sin^2\theta \cos^2\phi} \cdot \cos(\omega t + \phi_x)]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle P_y(t) \rangle &= \frac{P}{2} \cdot \sin\theta \cdot [\cos\theta \sin\phi (1 - \cos\omega t) - \cos\phi \sin\omega t] \\ &= \frac{P}{2} \cdot [1/2 \sin(2\theta) \sin\phi + \sin\theta \sqrt{1 - \sin^2\theta \sin^2\phi} \cdot \cos(\omega t + \phi_y)]\end{aligned}$$

$$\langle P_z(t) \rangle = \frac{P}{2} \cdot [\cos^2\theta + \sin^2\theta \cos\omega t] \quad (A6)$$

$$\omega = \frac{g_{\mu} \mu_{\mu} B}{\hbar}, \quad \tan\phi_x = \frac{\tan\phi}{\cos\theta}, \quad \tan\phi_y = -\frac{\cot\phi}{\cos\theta}$$

Dies entspricht klassisch der Präzession des magnetischen Momentes des Myons auf einem Kegelmantel mit dem Öffnungswinkel θ und der Kegelachse gleich der Richtung des lokalen Feldes $\underline{B}_{\mu}$ mit der Frequenz $\nu = (g_{\mu} \mu_{\mu} B)/h$ oder $\nu = 13.55 \cdot B$ [MHz] (B in [kG]).

Die Präzession des Myonspins in einem Myonium unterliegt neben den Zeemantermen im Hamiltonoperator auch einer Hyperfeinwechselwirkung mit dem Elektron :

$$\mathcal{H} = \underline{A} \cdot \underline{S}^e \cdot \underline{I}^{\mu} + g_e \mu_B \cdot \underline{S}^e \cdot \underline{H} + g_{\mu} \mu_{\mu} \cdot \underline{I}^{\mu} \cdot \underline{H} \quad (A7)$$

$\underline{A}$: Hyperfeinkopplungstensor

$\underline{S}^e, \underline{I}^{\mu}$: Spin von Elektron und Myon

g_e, g_{μ} : g-Faktoren

μ_B, μ_{μ} : Bohr- und Myon Magneton

$\underline{H}$: magnetische Feldstärke des lokalen Feldes

Für isotropes Myonium ist $\underline{A} = A \cdot \underline{1}$

und für anisotropes Myonium, zum Beispiel in Silizium /PAT78/ :

$$A = \begin{pmatrix} A_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & A_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & A_{\parallel} \end{pmatrix} \quad \text{und somit} \quad \underline{A} \underline{S}^e \underline{I}^{\mu} = A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) + A_{\parallel} S_z I_z$$

Als Basis werden Tensorprodukte von Elektron- und Myonspin gebildet:

$$\begin{aligned} |++> &= |+\rangle_e \otimes |+\rangle_\mu, & |+-> &= |+\rangle_e \otimes |-\rangle_\mu \\ |-+> &= |-\rangle_e \otimes |+\rangle_\mu, & |--> &= |-\rangle_e \otimes |-\rangle_\mu \end{aligned}$$

Für das isotrope Myonium ist das Eigenwertproblem exakt analytisch lösbar. Dies gilt auch für einige Spezialfälle des anisotropen Myonium /HIN80/. Der Hamiltonoperator kann nach Hintermann et al /HIN80/ für $\underline{H}/z$ parametrisiert werden als

$$\mathcal{H}_{//} = h\nu \cdot \underline{I} \cdot \underline{S} + h\delta \cdot I_z \cdot S_z + g_{e\mu B} \cdot S_z \cdot H + g_{\mu\mu} \cdot I_z \cdot H \quad . \quad (A7')$$

Dann sind die Eigenwerte und Eigenvektoren :

$$\begin{aligned} |X_1> &= |++> \quad , \quad E_{1,3} = 1/4 \cdot (\nu + \delta) \pm 1/2 h \cdot (g_{e\mu B} + g_{\mu\mu}) \cdot H \\ |X_2> &= |--> \\ \begin{pmatrix} |X_2> \\ |X_4> \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \cos \rho & \sin \rho \\ -\sin \rho & \cos \rho \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} |+-> \\ |+-> \end{pmatrix} \quad E_{2,4} = -1/4 \cdot (\nu + \delta) \pm \sqrt{(\nu^2 + \Gamma^2 H^2)} \\ & \quad \Gamma = 1/h \cdot (g_{e\mu B} - g_{\mu\mu}) \\ & \quad \text{ctg}(2\rho) = H\Gamma/\nu \end{aligned}$$

In der Basis $|F, M>$, $F = I + S$, $M = I_z + S_z$ ist im Nullfeld

$$|X_1> = |1, 1> \quad , \quad |X_2> = |1, -1> \quad , \quad |X_3> = |1, 0> \quad , \quad |X_4> = |0, 0>$$

und $E_1 = E_2 = E_3$.

Ein Beispiel für die Feldabhängigkeit der Energien (Breit-Rabi-Diagramm) ist in Abschnitt 1.2 (Figur 1.2) gegeben.

Literatur

- HIN80 A. Hintermann, P.F. Meier, B.D. Patterson, Am. J. Phys. 48, 956 (1980)
- PAT78 B.D. Patterson, A. Hintermann, W. Kündig, P.F. Meier, F. Waldner, H. Graf, E. Recknagel, A. Weidinger, Th. Wichert, Phys. Rev. Lett. 40, 1347 (1978)

ANHANG B

FIT IM FREQUENZRAUM

Das primäre Ergebnis eines μ SR-Experimentes ist ein Zeitspektrum. Dieses Histogramm resultiert aus der zeitabhängigen Wahrscheinlichkeit, nach einer Zeit t seit dem Stop eines Myons im Target in einer vorgegebenen Richtung (genauer : in einem vorgegebenen Raumwinkel) ein Zerfalls-positron zu detektieren. Die interessierenden Parameter des der Zerfallskurve überlagerten μ SR-Signals (siehe Anhang A) sind eine Frequenz ω_0 , dessen Relaxation (meist als Relaxationsrate λ), die Amplitude A und die Phase ϕ . Sie werden aus einer Anpassung an eine theoretische Kurve gewonnen durch die Minimisierung der mittleren quadratischen Abweichung χ^2 . Dafür stehen Programme zur Verfügung, die ein Minimum in der χ^2 -Hyperebene suchen (zum Beispiel MINUIT /JAM75/).

Dabei entstehen hauptsächlich zwei Probleme:

Enthält das Spektrum mehrere Signale, so sind dessen Parameter durch die Fitprozedur statistisch korreliert. Zweitens lässt sich in einem stark verrauschten Spektrum, das heisst bei knapper "Statistik", nur schwer sehen, bei mehreren Signalen überhaupt nicht, ob die gefundenen Parameterwerte einem globalen oder bloss lokalen Minimum in der χ^2 -Hyperebene entsprechen. Die Anzahl möglicher Experimente innerhalb der in Mesonenfabriken immer knapp zugeteilten Strahlzeit ist umgekehrt proportional zur Anzahl der aufgezeichneten Ereignisse. So können mehr Experimente durchgeführt werden, wenn es gelingt, mit einem kleineren Signal/Rauschen - Verhältnis zu arbeiten.

Diese Schwierigkeiten können teilweise behoben werden, indem die Kurvenanpassung im Frequenzraum vorgenommen wird, wo mehrere Signale entkoppeln; sie werden in der Frequenzskala getrennt und können einzeln untersucht werden. Die Information ist dabei auf wenige Kanäle verteilt.

Das Spektrum wird zu diesem Zweck fouriertransformiert. Dafür stehen schnelle Routinen zur Verfügung ("fast fourier transform", /C0065/).

Im folgenden wird die entsprechende Transformation des digitalisierten theoretischen μ SR-Signales abgeleitet:

Im Zeitraum sei das μ SR-Signal beschrieben als

$$y(t_j) = \begin{cases} A \cdot \exp(-\lambda t_j) \cdot \cos(\omega_0 t_j + \phi) & 0 \leq t_j < t_s \\ 0 & t_j \geq t_s \end{cases} \quad (B1)$$

j : Kanal-Nummer

$t_j = j \cdot \text{TBIN}$

TBIN : Kanalbreite

$T = N \cdot \text{TBIN}$: Länge des Zeitspektrums

$N-1$: Anzahl Kanäle

In der diskreten Fouriertransformation gilt für das komplexe Spektrum :

$$\begin{aligned} a_k = a(\omega_k) &= \sum_{j=0}^{N-1} y(t_j) \cdot \exp[-i\omega_k t_j] = \sum_{j=0}^{N-1} y_j \cdot \exp[2\pi i(k/T) \cdot j(T/N)] \\ &= \sum_{j=0}^{N-1} y_j \cdot \exp[-2\pi i k j / N] \end{aligned} \quad (B2)$$

$$\omega_k = 2\pi k / T = k \cdot \text{FBIN}$$

FBIN = $2\pi / T$: Kanal-Breite im Frequenzraum

Wird y_j eingesetzt, so wird

$$a_k = \frac{A}{2} \sum_{j=0}^{j_s-1} \{ \exp[2\pi i(\nu_0 T - k)j/N - \lambda j T/N + i\phi] + \exp[2\pi i(-\nu_0 T - k)j/N - \lambda j T/N - i\phi] \}$$

Diese geometrische Reihe kann ausgeführt werden:

$$a_k = -\frac{A}{2} \left\{ \exp(i\phi) \cdot \frac{1 - \exp[(2\pi i(\nu_0 T - k) - \lambda T) \cdot j_s / N]}{1 - \exp[(2\pi i(\nu_0 T - k) - \lambda T) / N]} + \exp(-i\phi) \cdot \frac{1 - \exp[(2\pi i(-\nu_0 T - k) - \lambda T) \cdot j_s / N]}{1 - \exp[(2\pi i(-\nu_0 T - k) - \lambda T) / N]} \right\}$$

oder etwas übersichtlicher :

$$a(\omega_k) = \frac{A}{2} \left\{ \exp(i\phi) \cdot \frac{1 - \exp(i\Delta\omega_+ \cdot T_S)}{1 - \exp(i\Delta\omega_+ \cdot T_{BIN})} + \exp(-i\phi) \cdot \frac{1 - \exp(i\Delta\omega_- \cdot T_S)}{1 - \exp(i\Delta\omega_- \cdot T_{BIN})} \right\}$$

$$\begin{aligned} \Delta\omega_+ &= \omega_0 - \omega_k + i\lambda \\ \Delta\omega_- &= -\omega_0 - \omega_k + i\lambda \end{aligned} \quad (B3)$$

Für $\omega_0 \gg 0$ kann der zweite Summand vernachlässigt werden.

Aus Effizienzgründen und um die Entkopplung verschiedener Signale aufrechtzuerhalten, wird nicht das ganze Frequenzspektrum zur Kurvenanpassung benutzt, sondern nur ein Intervall um ω_0 mit der Breite $2x$. Statistisch wirkt sich das aus in einer Zunahme der Varianz für die Fitparameter. Diese Zunahme kann nach Hochmann /HOC80/ folgendermassen berechnet werden:

$$G := x^2 = \frac{1}{2x} \sum_{k_1}^{k_2} \frac{|a(v_k) - z_k|^2}{\sigma^2} \quad (B4)$$

$a_k = a(v_k)$: theoretische Kurve
 P_j : Fitparameter (v_0, A, λ, ϕ)
 z_k : experimentelle Kurve nach der Fouriertransformation
 $x = (k_2 - k_1 + 1)/2$
 k_1, k_2 : Grenzen des Fitintervalles
 σ^2 : Varianz der experimentellen Punkte z_k

Für den besten Fit gilt

$$\frac{\partial G}{\partial P_j} = 0 \quad \text{bei den Koordinaten } P_j = P_j^0$$

Die Standardabweichung eines Parameters wird bestimmt durch

$$G = G^0 + 1 \quad \text{bei den Koordinaten } P_j = P_j^0 + s_{P_j}$$

s_{P_j} : Standardabweichung des Parameters j

Die Variation eines Parameters m mit dem Wert P_m zu $P_m^0 + \delta P_m$ bewirkt

$$\begin{aligned}
 G \rightarrow G^0 + \delta G &= \frac{1}{2x} \sum_{k_1}^2 \frac{|a(p_{j,v_k}^0) + \frac{\partial a}{\partial p_m} \cdot \delta - z_k|^2}{\sigma^2} \\
 &= \frac{1}{2x} \sum_{k_1}^2 \frac{|a(p_{j,v_k}^0) - z_k|^2}{\sigma^2} + \frac{1}{2x} \sum_{k_1}^2 \frac{|\frac{\partial a}{\partial p_m} \cdot \delta p_m|^2}{\sigma^2}
 \end{aligned}$$

Deshalb gilt für $\delta G = 1$:

$$(\delta p_m)^2 = \frac{2x \cdot \sigma^2}{\sum_{k_1}^2 \left| \frac{\partial a(p_{j,v_k}^0)}{\partial p_m} \right|^2}$$

Die Variation δp_m muss in einem sehr grossen Fit-Intervall gegen die Standardabweichung s_{p_m} streben. Das Verhältnis $\delta p_m / s_{p_m}$ lässt sich am einfachsten anschätzen, wenn statt der diskreten Fouriertransformation die kontinuierliche verwendet wird:

$$a(\omega) \sim \frac{A}{2} \exp(i\phi) \frac{1}{i(\omega_0 - \omega) - \lambda}$$

Diese Formel gilt unter der Voraussetzung, dass $\lambda T \gg 1$.

Für den ersten Parameter A wird die Summe in (B5) folgendermassen gebildet:

$$\begin{aligned}
 \left| \frac{\partial a}{\partial A} \right|^2 &\sim \frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2 + \lambda^2} \\
 \sum \left| \frac{\partial a}{\partial A} \right|^2 &\sim 2x \int_{\omega_2}^{\omega_1} \frac{d\omega}{(\omega_0 - \omega)^2 + \lambda^2} \sim 2x \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{y^2 + 1} \quad \text{mit } y := \frac{\omega_0 - \omega}{\lambda} \\
 &= 2x \cdot \arctg(y) \Big|_{y_2}^{y_1} = 2x \cdot \arctg(x/\lambda)
 \end{aligned}$$

$$\text{Somit wird } (\delta A)^2 \sim \frac{1}{\arctg(x/\lambda)} \quad \text{oder} \quad (\delta A)^2 = s_A^2 \cdot \frac{\pi/2}{\arctg(x/\lambda)} \xrightarrow{x \rightarrow \infty} s_A^2$$

Wird beispielsweise verlangt, dass $\delta A < 1.1 s_A$, so muss als Fit-Intervall der Bereich $\omega_0 \pm 3.5 \lambda$ gewählt werden. Für $A < 1.05 s_A$ muss das Intervall schon verdoppelt werden.

Die Rechnung für die anderen Parameter führt auf ähnliche Ergebnisse. Die angegebene Einschränkung für die Rechnung, dass $\lambda T \gg 1$, führt zur sinnvollen Bedingung, dass das Fitintervall mindestens etwa 10 Kanäle umfassen sollte.

Literatur

- C0065 W. Cooley, J.W. Tukey, Math. Comput. 19, 297 (1965)
- H0C80 J. Hochmann, Private Mitteilung
- JAM75 F. James, M. Roos, computer code MINUIT (Computer Phys. Commun. 10, 343 (1975))

ANHANG C

VERWENDETE SOFTWARE

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit wurden die folgenden Programme und Programmpakete verwendet. Die Autoren sind, sofern nicht anders angegeben, vom Physik-Institut der Universität Zürich.

PROGRAMM	ZWECK	AUTOR
DORA	on-line Datenerfassung für das μ SR-Experiment (PDP-11)	W. Reichart
MINUIT	vielseitiges allgemeines Minimalisierungsprogramm-paket	/JAM75/ (CERN)
KFIGPM	Kurvenanpassung im Zeitraum für ein μ SR-Experiment	E. Holzschuh
FXEXPGM } FXFIGPM }	Fouriertransformation der Daten und nachfolgender Fit im Frequenzraum	K.J. Rüegg
KFXPGM	Fouriertransformation der Daten mit erhöhter Auflösung	E. Holzschuh
MSRPLT	Plotprogramm für Spektren im Zeit- oder Frequenzraum	K.J. Rüegg
CHIPLT	Plot von χ^2 -Hyperebenen	K.J. Rüegg
JESS	Schachprogramm (Training des Handling an VAX und PDP-11)	C. Boekema (Ad Physica; LANL)
ADAN	Potential des Myons in der Korundstruktur	A. Rodriguez (ETH Zürich)
GALAXIS	Darstellung von Punkten in Kristallgitter, deren Myonpotential in einem gegebenen Intervall liegt	K.J. Rüegg

PROGRAMM	ZWECK	AUTOR
SHELL	Dipolfeldrechnungen in Hämatit und Eskolait	W. Hofmann, B.D. Patterson
KARTE	Darstellung von Bereichen im Gitter, deren Dipolfelder vorgegebene Bedingungen erfüllen für Betrag, Richtung oder Winkel	K.J. Rüegg
KORUND	Berechnung von Koordinaten der Ionen in der Korundstruktur & von Distanzen und Winkeln relevanter Myon-Sauerstoff-Kation - Verbindungen	K.J. Rüegg
LAUE	Position und Intensität von Laue-Rückstrahl-Reflexen für Eskolait und Hämatit bei vorgegebener Einfallrichtung des Röntgenstrahl; mit Plot	K.J. Rüegg
JUMPFIT	Fit von μ SR-Signalen im Frequenzraum, produziert von Myonen, die stochastisch zwischen zwei Plätzen mit den lokalen Feldern $+B_{\mu}$ und $-B_{\mu}$ hüpfen	K.J. Rüegg
HEXJMP	μ SR-Signale (Amplitude, Frequenz, Relaxationsrate, Phase) von Myonen, die in einem zyklischen Markoffprozess zwischen sechs Plätzen hüpfen, deren Felder ungefähr in der Form eines Sechseckes angeordnet sind	K.J. Rüegg
HANSRUEDI	Datentransfer von einem Vielkanalanalysator (MCA) zu einer Magnetbandstation über ein CAMAC-System (im C.N.A.F.-Code)	K.J. Rüegg

Literatur

JAM75 F. James, M. Roos, computer code MINUIT (Computer Phys. Commun. 10, 343 (1975))

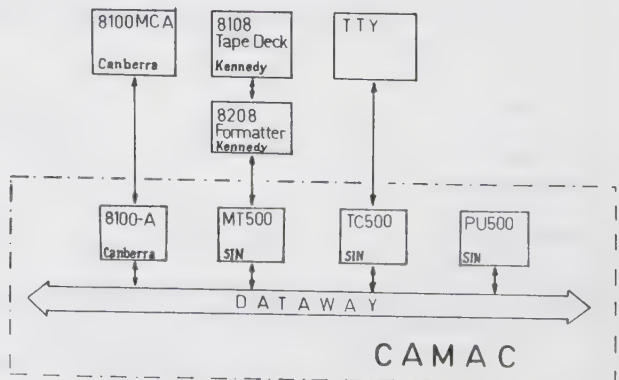
ANHANG D

DATENERFASSUNG MIT MCA UND CAMAC

Im Rahmen einer Diplomarbeit baute U. Seifert mit Unterstützung von Prof. W. Kündig eine einfache μ SR-Apparatur, die einen sonst nicht verwendeten parasitären Myonenstrahl am SIN ausnutzt und höhere Magnetfelder erlaubt als die Standard-Apparatur. Die Datenerfassung erfolgt mit einem Vielkanal-analysator (MCA) von CANBERRA (8100MCA). Um die Daten mit der vorhandenen Software off-line auswerten zu können, müssen sie auf einem 1/2 In. Magnetband in einem vorgeschriebenem Format verfügbar sein. Dazu stand eine KENNEDY-Bandstation zur Verfügung (System 8000). Da Canberra dafür kein direktes Interface liefert, aber den Anschluss an den CAMAC-Zwischenstandard ermöglicht, wurde ein entsprechendes System aufgebaut (Figur D.1). Die CAMAC Hardware konnte vom Elektronik-Pool am SIN bezogen werden. Die Steuerung des CAMAC erfolgte über ein Teletype-Terminal und den Teletype Controller TC500, der einen Mikroprozessor enthält. Die Programmierung des Mikroprozessors, resp. des Datentransfers, wurde von mir übernommen. Als Grundlage wurden ähnliche Programme von H. Schilling und J.Egger (beide ETH Zürich) verwendet. W. Reichart (Physik-Institut, Universität Zürich) schrieb ein Systemprogramm auf einer PDP-11, mit dessen Hilfe die Programmentwicklung effizienter und dokumentiert an der PDP-11 geleistet werden konnte

Figur D.1

System zur Datenübertragung von einem Vielkanalanalysator auf ein Magnetband über CAMAC.



ANHANG E

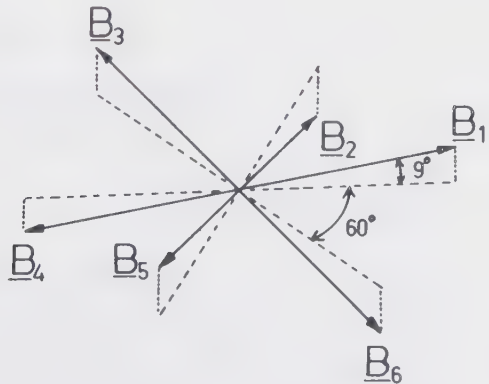
HÜPFMODELL FÜR Cr_2O_3

Im Zusammenhang mit dem Verschwinden der oberen μSR -Linie in Cr_2O_3 bei 150 K (Figur 3.6) und mit dem Auftauchen eines Myonanteils mit einem verschwindenden lokalen Feld B_{loc} (Figur 3.7) wurde untersucht, ob ein lokaler Hüpfprozess dafür verantwortlich gemacht werden kann. Die Erkenntnisse aus den Potentialrechnungen (Abschnitt 4.2) und die Informationen über die verschiedenen Richtungen von B_{loc} legten die Abklärung dieser Frage nahe.

Modell

Die folgenden Rechnungen beruhen auf der Hypothese, dass dem Myon sechs kristallografisch äquivalente Plätze zur Verfügung stehen, die jedoch ein unterschiedliches lokales Magnetfeld B_{loc} sehen. Diese Situation widerspiegelt zum Beispiel die sechs Rodriguezpunkte. Die lokalen Felder werden in Kugelkoordinaten beschrieben als (Figur E.1) :

$$\underline{B}_n = (B, 90^\circ - (-1)^n \cdot 9^\circ, n \cdot 60^\circ)$$



Figur E.1

lokale Felder an den sechs Plätzen für das Myon. Sie bilden einen Winkel von 9° zur Basalebene. Die Projektionen auf die Basalebene unterscheiden sich um 60° .

Als Betrag von B_{10c} wurde 100 MHz gewählt; das entspricht ungefähr dem Feld der oberen Linie bei 0 K. Zusätzlich wurde der Einfluss eines äusseren Feldes von 13.55 MHz parallel zur c-Achse ($\underline{B}_{ext} = (13.55, 0, 0)$) auf die Signale untersucht, womit die Messungen des Anteils mit $B_{10c}=0$ modelliert werden.

Die Sprünge der Myonen werden mit einer Rate Ω nur zwischen benachbarten Plätzen erlaubt, also von R_i^1 zu R_{i+1}^1 und R_{i-1}^1 .

Die Anfangspolarisation der Myonspins wurde parallel zur Projektion von $\underline{B}_1$ in die Basalebene gewählt. Diese realistische Annahme entspricht im Wesentlichen der üblichen Montage des Cr_2O_3 -Kristalls im Kryostaten.

Lösungsweg

Die Polarisation $\underline{P}_i(t)$ eines Myonensembles am Ort R_i^1 kann mit der folgenden Differentialgleichung als Markoff-Prozess (das heisst ohne korrelierten Sprünge) charakterisiert werden (Mastergleichung) :

$$\dot{\underline{P}}_i = \gamma_\mu \cdot \underline{P}_i \times \underline{B}_i + \Omega \cdot (\underline{P}_{i-1} + \underline{P}_{i+1} - 2\underline{P}_i)$$

Dieses System von 18 gekoppelten Differentialgleichungen kann in Matrixform geschrieben werden:

$$\dot{\underline{Q}} = \underline{M} \cdot \underline{Q} \quad \text{mit} \quad \underline{Q} := \begin{pmatrix} P_{1x} \\ P_{1y} \\ P_{1z} \\ \vdots \\ P_{6z} \end{pmatrix} \quad : \text{18-dim Polarisationsvektor}$$

$$\underline{M} = \underline{A} + \underline{S}$$

$\underline{A}$: antisymmetrische Teilmatrix

$\underline{S}$: symmetrische Teilmatrix

$$\underline{A} = \gamma_\mu \cdot \begin{pmatrix} 0 & B_{1z} & -B_{1y} & & & \\ -B_{1z} & 0 & B_{1x} & & & \\ B_{1y} & -B_{1x} & 0 & & & \\ \hline & & & 0 & B_{2z} & -B_{2y} \\ & & & -B_{2z} & 0 & B_{2x} \\ & & & B_{2y} & -B_{2x} & 0 \\ \hline & & & & & & 0 & & & \\ & & & & & & & 0 & & \\ & & & & & & & & & \ddots \end{pmatrix}$$

Die Lösungen bestehen somit aus mehreren Signalen, von denen Frequenz, Amplitude, Relaxationsrate und Phase bestimmt werden. Wenn dieser Hüpfprozess wie beschrieben tatsächlich stattfindet, so sollten diese Signale im Rahmen der apparativen Grenzen, vor allem der Relaxationsrate, auch messbar sein.

Ergebnisse

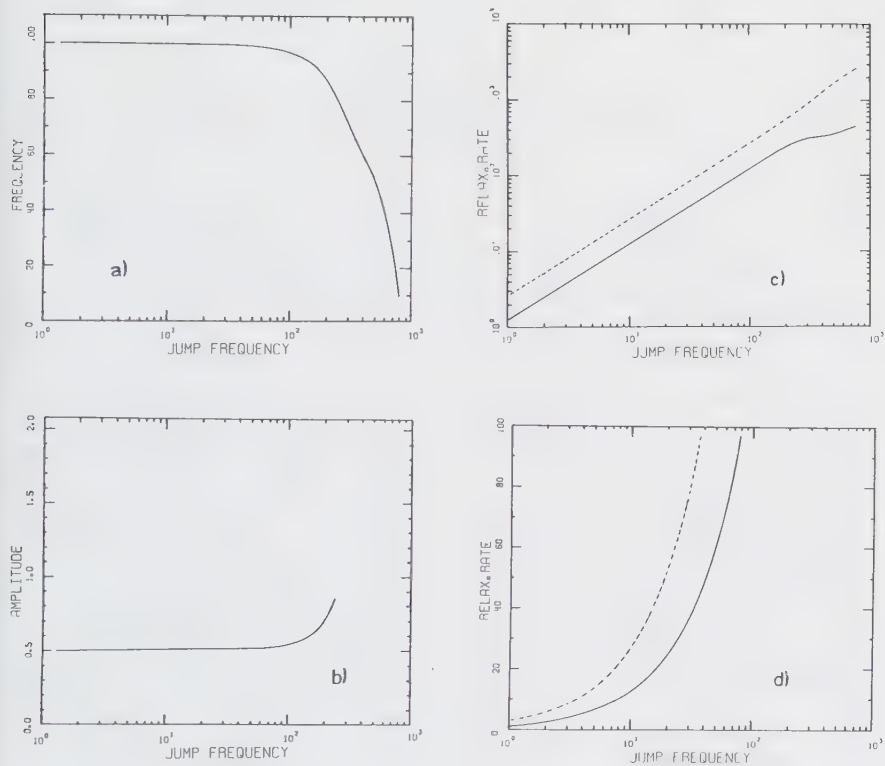
Die numerischen Resultate sind in den Figuren E.2 (ohne äusseres Magnetfeld) und E.3 (mit äusserem Magnetfeld) dargestellt.

Drei interessante Phänomene fallen dabei auf :

1. Schon bei sehr kleinen Hüpfraten setzt sich das Signal zusammen aus mindestens zwei Anteilen mit der gleichen Frequenz, aber verschiedenen Relaxationsraten. Für die Anpassung solcher Signale sind daher Fitparameter zu erwarten, die vom Fitintervall abhängen, wenn sie als ein Signal und nicht als ein zusammengesetztes behandelt werden.
2. Beim Anlegen eines äusseren Feldes (Figur E.3) treten resonanzähnliche Erscheinungen wie Amplitudenspitzen und Phasensprünge auf. Sie treten auf bei Sprungfrequenzen Ω von $14.3(5) \mu\text{s}^{-1}$, $25.5(10) \mu\text{s}^{-1}$, $237(9) \mu\text{s}^{-1}$, $392(15) \mu\text{s}^{-1}$ und $866(50) \mu\text{s}^{-1}$. Die erste Resonanz entspricht etwa der Periode des äusseren Feldes und ist begleitet von einem Uebergang von vier auf drei Signale; die zweite ist ungefähr gleich gross wie die Differenz $\Delta\omega$ der beiden lokalen Felder an den Plätzen R_1^I , R_3^I , R_5^I und R_2^I , R_4^I , R_6^I ($\nu = 102.99$ und 98.79 MHz) und gehört zum Uebergang von drei auf ein Signal.
3. Die den Plätzen zugeordneten Felder B_μ hängen sowohl vom äusseren Feld wie von der Sprungrate ab.

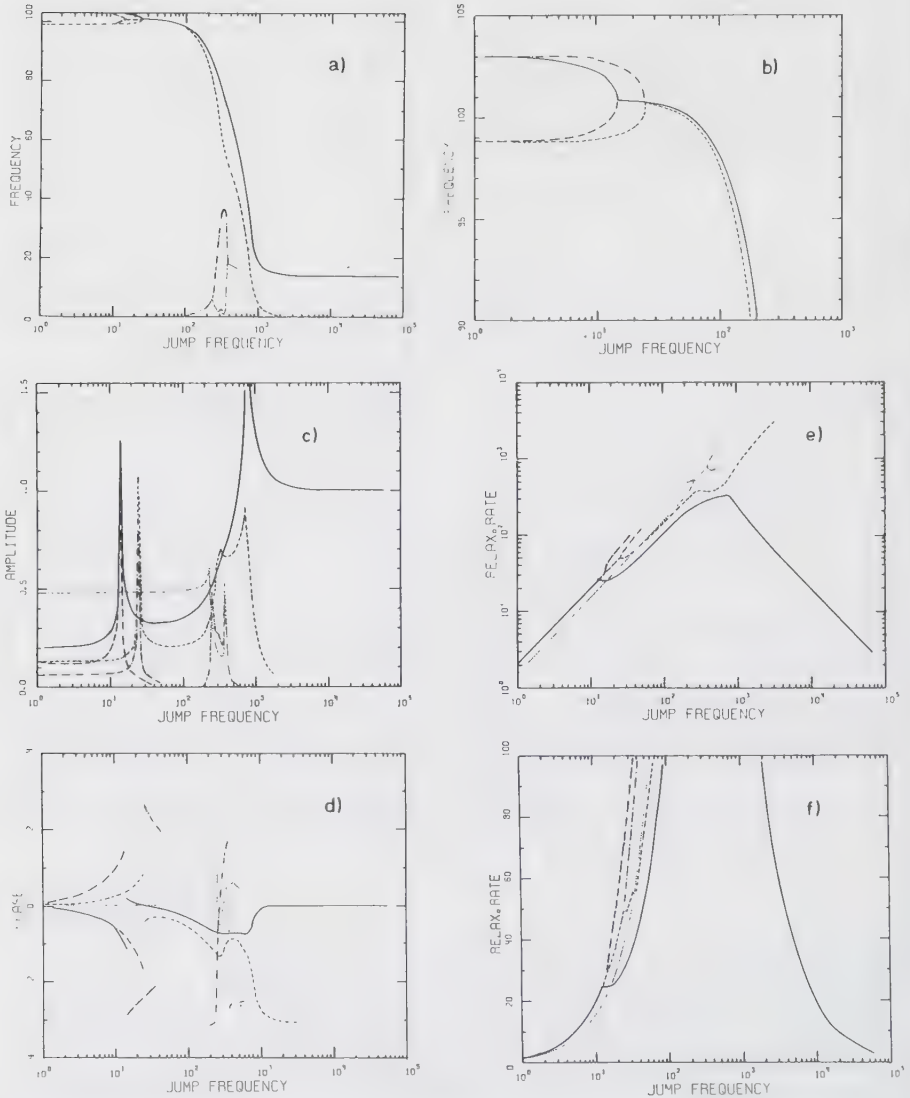
Leider können die meisten der beschriebenen Phänomene wegen der hohen Relaxationsraten nicht beobachtet werden, ausser den beiden ersten Resonanzen, die bei kleineren Feldern auftauchen sollten.

Die gesuchte Koexistenz von Signalen, die das lokale Feld widerspiegeln, und von ausmittelnden Signalen geht allerdings aus diesem Modell nicht hervor.



Figur E.2

μ SR-Signale beim Hüpfen des Myons zwischen Rodriguezpunkten in Cr_2O_3 als Funktion der Hüpfrate Ω . Bei einer Rate von $10 - 20 \mu\text{s}^{-1}$ wird die Relaxationsrate so gross, dass kein Signal mehr beobachtet werden kann. Ab etwa $\Omega = 10^3 \mu\text{s}^{-1}$ mittelt das Myonensemble die lokalen Felder zu Null. Die beiden Signale (siehe c) und d)) haben gleiche Frequenz und Amplitude (siehe a) und b)).



Figur E.3 μ SR-Signale beim Hüpfen des Myons zwischen Rodriguezpunkten in Cr_2O_3 bei einem angelegten äusseren Feld von 1 kG als Funktion der Hüpftrate Ω . a) und b) : Frequenzen, c) Amplituden, d) Phasen, e) und f) : Relaxationsraten. Gleichartige Strichtypen gehören zum selben Signal. Es treten resonanzartige Phanomene auf bei Sprungraten von 14.3, 25.5, 237, 392 und 866 μs .

VERDANKUNGEN

Die Durchführung dieser Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne enge Zusammenarbeit innerhalb der Forschungsgruppe und mit Physikern anderer Institute.

Mein Dank gebührt insbesondere Herrn Prof. W. Kündig für das interessante Thema und die geduldige Leitung und Unterstützung der Dissertation.

Carel Boekema, Walter Hofmann und Art Denison danke ich für die vielen anregenden Diskussionen und Auseinandersetzungen über das Verhalten der Myonen in den Sesquioxiden. Peter F. Meier hat zusätzlich wichtige theoretische Hinweise gegeben und Bruce Patterson hat mich begeisternd in die "Kunst der μ SR" eingeweiht. W. Reichart, Eugen Holzschuh und Ueli Seifert möchte ich danken für ihre Software-, Hardware- und Technologiebeiträge und die Mithilfe bei der Durchführung der Experimente. In diesen Dank eingeschlossen sind die anderen drei Gruppen der Kollaboration, die Gruppen Schenck (LHE von der ETH Zürich), Fischer (Physikalische Chemie der Universität Zürich) und Recknagel (Universität Konstanz).

Adan Rodriguez, Marshall Stoneham und W.C. Mackrodt haben mit ihren Potentialmodellen und -rechnungen wichtige Aufschlüsse geliefert zu dieser Untersuchung.

Allen Mitarbeitern des Institutes danke ich für das angenehme Arbeitsklima.

Der Schweizerische Nationalfond zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der Kanton Zürich haben die vorliegende Arbeit finanziell unterstützt.

LEBENS LAUF

Kurt Josef Rüegg von St.Gallenkappel (SG)

24.01.1951	geb. in Zürich
1958-1963	Primarschule und
1963-1967	Bezirksschule in Brugg (AG)
1967-1970	Kantonsschule in Aarau (AG)
1970	Maturität Typus C
1970-1976	Studium an der Abteilung IX der ETH Zürich
1976	ETH - Diplom in Physik
1977-1981	Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Assistent am Physik-Institut der Universität Zürich bei Herrn Prof. Dr. W. Kündig, unter dessen Leitung die Dissertation entstanden ist.

Während des Studiums besuchte ich Vorlesungen, Uebungen und Praktika bei den folgenden Dozenten der ETH Zürich und der Universität Zürich:

Aeschlimann, Baltensberger, Baumann, Benes, Berg, Borgnis, Brun, Busch, Dvorak, Fierz, Fischer, Fringeli, Gimmi, Gränicher, Gut, Heinrich, Hepp, Huber, Ingold, Jeger, Kemball, Klaczko, Knus, Lüthi, Marmier, C.A. Meier, P.F. Meier, Muschg, Olsen, Pfister, Pfluger, Rasche, Ris, Scheck, Schild, Schmid, Scott, Siegmann, Shah, Stiefel, Thellung, Voss, Walser, Yuan, Zehnder, Ziegler.

